

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIONES**

Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular

**EVALUACIÓN DE LOS NIVELES DE METALES PESADOS E
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HAPs) EN
AIRE AMBIENTE EN ZONAS AFECTADAS POR FUENTES
PUNTUALES EN CANTABRIA.**

Director de Tesis:
Dr. Ignacio Fernández Olmo

Santander, Marzo 2014

Evaluación de los niveles de metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en aire ambiente en zonas afectadas por fuentes puntuales en Cantabria.

Sara Ruiz Andrés

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de Doctor por la Universidad de Cantabria.

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (BOE núm. 36, de 10 de febrero de 2010. RUCT: 5311209) con Mención hacia la Excelencia (BOE núm. 253, de 20 de Octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031)

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis padres y hermano y a Rubén por todo su apoyo durante este largo camino que ha desembocado en este documento porque sin ellos el final del túnel hubiera sido más tedioso.

No quisiera finalizar esta etapa de mi vida sin agradecer al Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular la oportunidad que me ha brindado para realizar este trabajo y, especialmente, a mi Director de tesis, Ignacio Fernández Olmo, no sólo por creer en mi, sino también, por sus recomendaciones y consejos que han hecho que crea en este proyecto y haya llegado a buen puerto.

Por último, pero no menos importante, mi agradecimiento a los miembros de la Dirección General de Medio Ambiente de la Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo de Cantabria que han hecho posible la realización de este trabajo tanto mediante el suministro de las muestras y datos en él tratados bajo el proyecto denominado *“Actuaciones para el diagnóstico y mejora de la calidad del aire en la Comunidad Autónoma de Cantabria”*, como con las sugerencias y enseñanzas acerca del tema. Además, este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación del proyecto CTM 2010-16068 concedido por el Ministerio de Ciencia e Innovación denominado *“Herramientas para la evaluación de la concentración y depósito de metales pesados y compuestos orgánicos persistentes (COPs) en aire ambiente a escala local/regional”*.

Resumen

El material particulado (PM) sigue siendo uno de los contaminantes atmosféricos que más preocupa a las autoridades europeas y cuyos niveles en numerosas regiones de Europa siguen siendo elevados. Además, su composición química y tamaño de partícula son las características que más afectan a la salud humana. Las actividades antropogénicas incrementan tanto los niveles de PM₁₀ como los microcontaminantes que éste contiene, como metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). En algunas situaciones, la contribución local de fuentes antropogénicas puede jugar un papel importante en el cumplimiento de la legislación ambiental. En el caso particular de Cantabria, tal como se pone de manifiesto en el capítulo 1, el análisis de los niveles de PM₁₀ en las estaciones fijas pertenecientes a la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria, gestionada a través del CIMA (Centro de Investigación del Medio Ambiente) permite identificar tres estaciones con numerosas superaciones de los niveles diarios de PM₁₀, especialmente entre 2003 y 2007, Los Corrales de Buelna, Barreda y Cros (Maliaño), pertenecientes a los municipios de Los Corrales de Buelna, Torrelavega y Camargo, respectivamente. Esto ha obligado a la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria a elaborar planes de mejora locales de la calidad del aire respecto a PM₁₀ para los tres municipios mencionados. En los tres casos, dada la actividad industrial local, se considera como hipótesis que los niveles de PM₁₀ y de sus microcontaminantes están necesariamente afectados por fuentes puntuales locales. En base al escenario descrito, el presente estudio aborda los siguientes objetivos:

- Adquisición de un mejor conocimiento de los niveles de diferentes microcontaminantes (metales, semimetales y HAPs) presentes en el PM₁₀ en áreas de Cantabria afectadas por fuentes puntuales, en particular en áreas sometidas a planes locales de mejora de la calidad del aire por PM₁₀: Barreda (Plan de Torrelavega), Los Corrales de Buelna (Plan de Los Corrales de Buelna), Guarnizo (Plan de Camargo).
- Estudio preliminar de las principales fuentes de emisión locales que afectan a los niveles de HAPs en las áreas de estudio.
- Empleo de técnicas gráficas para el estudio de las fuentes de emisión locales más relevantes que contribuyen a los niveles de metales pesados en las áreas de estudio.

El muestreo del PM₁₀ lo llevó a cabo el CIMA en los periodos 2008-2010 para metales pesados y semimetales y 2008-2009 para HAPs en los 3 puntos de muestreo para, posteriormente,

llevar a cabo la determinación analítica por el grupo de trabajo, basándose en la norma UNE-EN 14902:2006 para As, Cd, Ni, Pb, Cu, Cr, Ti, Mn, V, Mo, Sb, Fe y Zn y la norma UNE-EN 15549-2008 para naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, antraceno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(j)fluoranteno, benzo(a)pireno, criseno, benzo(ghi)perileno, indeno(123-cd)pireno y dibenzo(ah)antraceno, por ser éstas las que establece el R.D. 102/2011 como métodos de referencia.

Los niveles de elementos traza y HAPs se estudian en los capítulos 2 y 3 respectivamente, en cuanto a la superación de los valores objetivo establecidos por el R.D. 102/2011 para As, Cd, Ni, Pb y BaP, así como en cuanto a los niveles reportados en otras ubicaciones tanto a nivel nacional como internacional. Seguidamente se lleva a cabo un estudio de la variabilidad espacial y temporal de los niveles de los contaminantes estudiados (metales y semimetales en el capítulo 2, y HAPs en el capítulo 3). El estudio de variabilidad espacial se lleva a cabo mediante la aplicación del coeficiente de divergencia y del coeficiente de correlación de Pearson, mientras que el estudio de la variabilidad temporal se realiza comparando cada año de estudio, así como, los períodos frío y cálido.

Posteriormente, como una primera aproximación a la identificación de las fuentes de emisión de los contaminantes estudiados se analiza el coeficiente de correlación de Pearson tanto para los contaminantes tratados en el presente trabajo entre sí como de estos con otros contaminantes mayoritarios y con variables meteorológicas en busca de elevadas correlaciones que puedan indicar procedencias similares.

En una siguiente fase se profundiza en el estudio sobre el aporte de fuentes, ya que es un ejercicio crucial para la determinación de las estrategias de control de la contaminación atmosférica, lo que se aborda de dos maneras distintas para cada grupo de contaminantes sujetos al presente trabajo. Por un lado, se estudia la procedencia de los HAPs mediante el empleo de ratios de diagnóstico siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3, y por otro lado en el capítulo 4 se aborda el estudio de la contribución de fuentes puntuales de metales mediante la aplicación de métodos gráficos basados en la evaluación de los niveles de los elementos seleccionados y la dirección del viento.

Las conclusiones más relevantes del presente estudio se pueden resumir en un origen pirogénico de los HAPs, debido principalmente al empleo de vehículos diesel en Barreda y Guarnizo, mientras que en Los Corrales de Buelna los ratios de diagnóstico se asocian a un uso

mixto de gasolina y diesel, coincidiendo con una ubicación más urbana de esta última estación, así como en un origen mayoritariamente industrial de los metales seleccionados para su estudio mediante diagramas polares. En particular, se pueden identificar instalaciones de trefilado y fundición como principales contribuyentes a los niveles de Pb y Zn en Los Corrales de Buelna. En Barreda, los diagramas polares de Cu y Cr señalan al tráfico por carretera y a las grandes instalaciones de combustión, respectivamente, como las fuentes más relevantes. Por último, el estudio de la bahía de Santander, donde se ubica la estación de Guarnizo, lleva a la conclusión de que las instalaciones de fundición de hierro, y fabricación de acero y de ferroaleaciones de manganeso son las principales responsables de los niveles de Zn, Fe y Mn en el aire ambiente

Abstract

Particulate matter (PM) is one of the most worrying atmospheric pollutants for the European authorities with high levels in many European regions. In addition, chemical composition and particulate size are the main characteristics that affect the human health. Anthropogenic activities increase the level of PM₁₀ and micropollutants, such as heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Furthermore, the local contribution of anthropogenic sources can play an important role in fulfilling the requirements of the air quality legislation. As shown in chapter 1, the analysis of the PM₁₀ levels in sites that belong to the Air Quality Monitoring Network of the Environmental Department of the Cantabria Government managed by CIMA (Environmental Research Centre) results in the identification of three stations with numerous exceedances of daily PM₁₀ values, especially from 2003 to 2007, in Los Corrales de Buelna, Barreda and Cros (Maliaño) sites located in Los Corrales de Buelna, Torrelavega and Camargo towns, respectively. This situation made the Environmental Department of the Cantabria Government develop local plans to improve the air quality with respect to PM₁₀ for these three towns. In this context, we focused our attention on the industrial activity taking into account that PM₁₀ and micropollutants are necessarily affected by local point sources. Based on this, the present study involves these goals:

- The acquisition of a better knowledge related to micropollutants levels (metals, semimetals and PAHs) which are presented on PM₁₀ in Cantabrian areas affected by point sources, in particular, towns under local plans to improve the air quality with respect to PM₁₀: Barreda (Torrelavega plan), Los Corrales de Buelna (Los Corrales de Buelna plan) and Guarnizo (Camargo plan).
- A preliminary study of the main local emission sources which affect the PAHs levels in the study areas.
- The use of graphical methods to study the main local emission sources which contribute to the heavy metal levels in the selected areas.

PM₁₀ was collected by CIMA in 2008-2010 for heavy metals and semimetals and in 2008-2009 for PAHs in the three sampling sites and, then, As, Cd, Ni, Pb, Cu, Cr, Ti, Mn, V, Mo, Sb, Fe and Zn were determined by UNE-EN 14902:2006 and the analyses of naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene,

benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)anthracene, benzo(j)fluoranthene, benzo(a)pyrene, chrysene, benzo(ghi)perylene, indeno(123-cd)pyrene and dibenzo(ah)anthracene were conducted by UNE-EN 15549:2008 because both of them are the reference methods published by R.D. 102/2011.

Trace elements and PAHs levels are studied in chapters 2 and 3 respectively, keeping in mind the exceeding of yearly target values allowed in R.D. 102/2011 for As, Cd, Ni, Pb and benzo(a)pyrene and levels reported by other national and international sites. Then, spatial and temporal variability tests are carried out for pollutant levels (metals and semimetals in chapter 2 and PAHs in chapter 3). The spatial variability test was developed by the coefficient of divergence and Pearson correlation coefficient while temporal variability was carried out comparing each studied year and cold and warm periods.

Next, intercomparison of elements was conducted by Pearson correlation coefficient as a first approximation to identify emission sources of metals and PAHs in chapters 2 and 3 respectively; additionally, correlations between the studied micropollutants and major pollutants and meteorological parameters were also studied.

In the next stage, the study related to the sources contribution was extended because it is an important tool for determining control strategies of atmospheric pollution. It was carried out in two different ways for each pollutant group studied in the present work. In one case, PAHs sources are studied by diagnostic ratios following the procedure showed in chapter 3 and, in the other, chapter 4 presents the study of the contribution of metal point sources applying graphical methods based on the evaluation of selected elements levels and wind direction data.

The main conclusions of the present work can be summed up by a pyrogenic origin for PAHs due to the use of diesel vehicles in Barreda and Guarnizo, while diagnostic ratios related to Los Corrales de Buelna indicate a mixed use of gasoline and diesel because of the urban character of this site. Furthermore, an industrial origin of the selected metals is shown by polar diagrams in Los Corrales de Buelna, in particular, drawing and foundry factories are identified as the main contributors to Pb and Zn levels. In Barreda, Cu and Cr polar diagrams indicate the road traffic and large combustion factories respectively as the main sources. Finally, the study of Santander bay, where Guarnizo site is located, concludes that iron foundry and steel and ferro-

manganese alloy production plants are the main point sources affecting Zn, Fe and Mn levels in the air.

INDICE

1. Planteamiento	5
1.1. El material particulado	7
1.2. Fuentes de material particulado	14
1.3. Inventarios de emisiones de material particulado	17
1.4. Niveles de material particulado	26
1.5. Plan de Calidad del Aire de Cantabria 2006-2012 y Planes Locales de Calidad del Aire en Cantabria por PM10	36
1.6. Hipótesis de partida y objetivos	40
1.7. Bibliografía	42
 2. Estudio de los niveles de metales pesados en PM10 en Cantabria en zonas afectadas por fuentes puntuales	 47
2.1. Introducción.....	49
2.2. Metodología experimental.....	53
2.2.1. Introducción.....	53
2.2.2. Desarrollo del procedimiento de determinación de elementos traza en PM10	56
2.2.2.1. Pretratamiento.....	56
2.2.2.2. Análisis.....	57
2.2.2.3. Cálculos.....	59
2.2.2.4. Control de calidad.....	60
2.2.3. Campañas de muestreo de PM10.....	63
2.3. Niveles de metales pesados.....	66
2.3.1. Análisis espacial.....	72
2.3.2. Análisis temporal	75
2.3.3. Análisis de la influencia de variables meteorológicas	79
2.3.4. Análisis de la relación entre contaminantes.....	83
2.4. Selección de los trazadores asociados a cada punto de muestreo	93

2.5. Conclusiones	96
2.6. Bibliografía	100

3. Estudio de los niveles de HAPs en PM₁₀ en Cantabria en zonas afectadas por fuentes puntuales 107

3.1. Introducción.....	109
3.2. Metodología experimental.....	123
3.2.1. Introducción.....	123
3.2.2. Desarrollo de procedimientos de determinación de HAPs en PM ₁₀	129
3.2.2.1. Pretratamiento	129
3.2.2.2. Análisis.....	131
3.2.2.3. Cálculos.....	132
3.2.2.4. Control de calidad.....	133
3.2.2.5. Análisis externos.....	136
3.2.3. Campañas de muestreo de PM ₁₀	138
3.3. Niveles de HAPs	139
3.3.1. Análisis espacial.....	148
3.3.2. Análisis temporal	151
3.3.3. Análisis de la influencia de variables meteorológicas	156
3.3.4. Análisis de la relación entre contaminantes.....	158
3.4. Análisis de fuentes de emisión de HAPs	166
3.5. Conclusiones.....	175
3.6. Bibliografía	178

4. Empleo de técnicas de análisis de los niveles de metales en PM₁₀ y la dirección del viento 189

4.1. Introducción.....	191
4.2. Metodología experimental.....	197
4.2.1. Conceptos previos.....	197

4.2.2. Procedimientos de análisis de los niveles de contaminantes en PM y la dirección del viento.....	199
4.2.2.1. Procedimientos de cálculo de rosas de polución a partir de datos de baja resolución temporal.....	199
4.2.2.2. Otros procedimientos gráficos basados en la frecuencia de la dirección del viento.....	206
4.3. Discusión sobre los métodos gráficos.....	208
4.3.1. Los Corrales de Buelna.....	209
4.3.2. Torrelavega.....	212
4.3.3. Camargo	217
4.4. Aplicación de los métodos gráficos seleccionados a las áreas de estudio	224
4.4.1. Los Corrales de Buelna.....	224
4.4.2. Torrelavega.....	230
4.4.3. Bahía de Santander	236
4.5. Conclusiones.....	245
4.6. Bibliografía	248
5. Conclusiones generales	255
Anexo I. Difusión de resultados.....	263

1. Planteamiento



1.1. El material particulado

La Ley 34/2007, de calidad del aire y protección de la atmósfera define la contaminación atmosférica como “la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza”. El material particulado presente en la atmósfera encaja perfectamente en esa definición; así se puede precisar la contaminación atmosférica por material particulado como la alteración de la composición natural de la atmósfera como consecuencia de la entrada en suspensión de partículas, ya sea por causas naturales o por la acción del hombre (causas antropogénicas) (Querol et al., 2006).

Los estudios de los niveles y la composición del material particulado han demostrado que este está directamente ligado a efectos perjudiciales para la salud humana (Pope and Dockery, 2006; Lanki et al., 2006; Maynard et al., 2007). Las pruebas relativas al material particulado suspendido en el aire y sus efectos en la salud pública coinciden en poner de manifiesto efectos adversos para la salud con las exposiciones que experimentan actualmente las poblaciones urbanas, tanto en los países desarrollados como en desarrollo (OMS, 2005). En 2004, la primera declaración científica de la Asociación Americana del Corazón sobre "la contaminación atmosférica y las enfermedades cardiovasculares", concluyó que la exposición a contaminación del aire por material particulado contribuye a la morbilidad y mortalidad cardiovascular (Brook et al., 2010).

Cuando se examina el impacto en la salud, al menos deben considerarse dos características del material particulado: el diámetro aerodinámico de las partículas y los elementos traza contenidos (Dongarrà et al., 2007).

Los fracciones de partículas atmosféricas inhalables (PM₁₀, partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM₁₀ de la norma UNE-EN 12341, para un diámetro aerodinámico de 10 µm con una eficiencia de corte del 50% (RD 102/2011, de 28 de enero)) y respirables (PM_{2,5}, partículas que pasan a través del cabezal de tamaño selectivo, definido en el método de referencia para el muestreo y la medición de PM_{2,5} de la norma UNE-EN 14907, para un diámetro aerodinámico de 2,5 µm con una eficiencia de corte del 50% (RD 102/2011, de 28 de enero)) han sido más fuertemente relacionadas con los efectos adversos para la salud que las partículas en suspensión totales (PST) (Dongarrà et al., 2007).

Aunque en la actualidad hay muchos estudios que muestran estimaciones de los efectos agudos del PM₁₀ razonablemente consistentes cuantitativamente, esto no implica que la composición de las partículas o el tamaño de distribución dentro de la fracción PM₁₀ no sean importantes. De hecho, las limitadas evidencias de los estudios sobre las tormentas de polvo indican que estas partículas PM₁₀ son mucho menos tóxicas que las asociadas a las fuentes de combustión (EEA, 2012a). Concretamente, los metales traza, a pesar de que habitualmente se encuentran en muy pequeñas cantidades, se cree que desempeñan un papel importante en los problemas de salud humana ya que están presentes en la fracción fina del material particulado lo que les hace capaces de acceder a regiones alveolares en los pulmones y muchos de ellos son altamente biorreactivos (Moreno et al., 2006).

Por esta razón, en la mayoría de los países, diversas políticas acerca de la emisión de contaminantes por parte de actividades antropogénicas han sido establecidas con la finalidad de hacer frente a la contaminación ambiental, entre cuyos contaminantes se encuentra el PM₁₀.

A lo largo de la historia, el desarrollo urbano e industrial ha llevado asociado unas tasas de emisión de contaminantes elevadas lo que, en ocasiones, ha dado lugar a episodios de

contaminación atmosférica intensa, como el caso ocurrido en diciembre de 1952 en Londres, al que se le atribuyen 4.000 muertes prematuras y supuso un hito en la legislación de calidad del aire, ya que desde entonces se desencadenaron los estudios científicos sobre calidad del aire, así como el desarrollo de tecnologías para reducir emisiones atmosféricas en focos industriales y residenciales (Querol et al., 2012). A mediados de los años noventa del siglo pasado, se aprobó la Directiva 96/62/CE del Consejo sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, la cual, fue concebida como una Directiva marco, que debía ser completada por varias directivas, conocidas como directivas "hijas", de aplicación para las diversas sustancias contaminantes: Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente, Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límites para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente, Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente y Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente (Loperena, 2010).

Asimismo, la incorporación de las citadas Directivas al ordenamiento jurídico español se hizo a partir de la base legal que constituía la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del Ambiente Atmosférico, desarrollada por el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, mediante las siguientes normas: R.D. 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono; R.D. 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente; y R.D. 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Posteriormente, la Ley 38/1972 ha sido sustituida por la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, que aporta la nueva base legal para los desarrollos relacionados con la evaluación y la gestión de la calidad del aire.

Posteriormente, se aprobó la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más

limpia en Europa. Se trata de una profunda revisión para incorporar los últimos avances sanitarios y científicos y la experiencia de los Estados miembros. En aras de la claridad, simplificación y eficacia administrativa, se refunden en un único texto cuatro de las cinco directivas vigentes sobre la calidad del aire, la Directiva marco y las tres primeras directivas de aplicación, ya que los Estados miembros todavía no han tenido suficiente experiencia con la aplicación de la última, la Directiva 2004/107 (Loperena, 2010). Estas novedades regulatorias de la Unión Europea hicieron necesario incorporar al derecho interno español una nueva normativa, el R.D. 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, en el que ya se incorporaba la legislación relativa a la cuarta Directiva hija.

Un resumen de toda la explicación sobre la normativa relativa a la calidad del aire se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Resumen legislativo

Legislación previa		Legislación vigente	
UE	España	UE	España
Directiva 96/62/CE		Directiva 2008/50/CE	R.D. 102/2011
Directiva 1999/30/CE	R.D. 1073/2002		
Directiva 2000/69/CE			
Directiva 2002/3/CE	R.D. 1793/2003		
Directiva 2004/107/CE	R.D. 812/2007	Directiva 2004/107/CE	

A continuación, se detallan los valores relativos a partículas (PM₁₀ y PM_{2,5}) y metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) establecidos en la legislación a través de las tablas 1.2, 1.3, 1.4 y 1.5.

Tabla 1.2. Valores límite para PM_{10} . Directiva 2008/50/CE y R.D. 102/2011

Periodo medio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
1 día	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, que no podrá superarse más de 35 veces por año civil	50 % a la entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE, con una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y a continuación cada 12 meses hasta alcanzar el 0% para el 1 de enero de 2005	En vigor desde el 1 de enero de 2005
Año civil	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20 % a la entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE, con una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y a continuación cada 12 meses hasta alcanzar el 0% para el 1 de enero de 2005	En vigor desde el 1 de enero de 2005

Tabla 1.3. Valores objetivo y límite para $PM_{2,5}$. Directiva 2008/50/CE y R.D. 102/2011

Periodo medio	Valor límite	Margen de tolerancia	Fecha de cumplimiento del valor límite
Valor objetivo anual (1 año civil)	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		En vigor desde el 1 de enero de 2010
Valor límite anual (1 año civil)	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (fase I)	20 % el 11 de junio de 2008, que se reducirá el 1 de enero siguiente y, en lo sucesivo, cada 12 meses, en porcentajes idénticos anuales hasta alcanzar un 0% el 1 de enero de 2015, estableciéndose los siguientes valores: 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2008; 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2009 y 2010; 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2011; 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2012; 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 2013 y 2014	En vigor desde el 1 de enero de 2015
	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (fase II)		En vigor desde el 1 de enero de 2020

Tabla 1.4. Valor límite para plomo. Directiva 2008/50/CE y R.D. 102/2011

Periodo medio	Valor límite	Fecha de cumplimiento del valor límite
Año civil	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	En vigor desde el 1 de enero de 2005

Tabla 1.5. Valores objetivo para metales pesados e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.

Directiva 2004/107/CE y R.D. 102/2011

Contaminante	Valor objetivo ⁽¹⁾	Fecha en que deberá cumplirse el valor objetivo
Arsénico (As)	6 ng/m ³	A partir del 31 de diciembre de 2012
Cadmio (Cd)	5 ng/m ³	
Níquel (Ni)	20 ng/m ³	
Benzo(a)pireno	1 ng/m ³	

⁽¹⁾ Referente al contenido total en la fracción PM₁₀ como promedio durante un año natural

Además de los ya mencionados, hay otros metales pesados, V y Mn, que a pesar de no estar incluidos en la Directiva sobre metales pesados, se encuentran referenciados a través de las guías de la Organización Mundial de la Salud con un valor guía diario de 1.000 ng/m³ y anual de 150 ng/m³ respectivamente (OMS, 2000).

1.2. Fuentes de material particulado

La concentración de partículas atmosféricas, su distribución de tamaños y sus características químicas dependen de las fuentes de emisión, la meteorología local y las características geográficas (Ragosta et al., 2006).

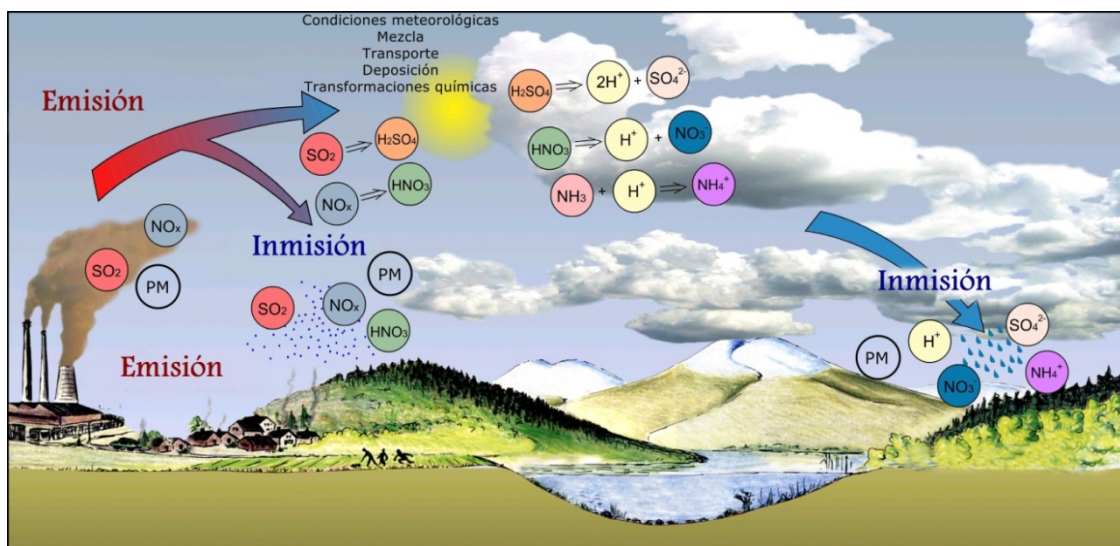


Figura 1.1. Relación entre la emisión e inmisión del material particulado

Algunas emisiones de material particulado son debidas a procesos naturales, es decir, emisiones no causadas directa ni indirectamente por actividades humanas, como, por ejemplo,

las intrusiones de polvo sahariano cuyo impacto sobre los niveles de PM₁₀ se plasma en las estaciones de calidad del aire del Sur de Europa (Querol et al., 2001). Otro ejemplo relevante es el spray marino, que supone el 4-10% de la masa de PM₁₀ en las zonas costeras de la Península Ibérica (Querol et al., 2006), pudiendo llegar incluso hasta el 20 % en la costa norte de España (Arruti et al., 2011).

A pesar de que, a escala global las fuentes antropogénicas únicamente contribuyen con el 10% del total de las emisiones de material particulado y las emisiones naturales alcanzan el 85%, a escala local este escenario puede cambiar drásticamente (Querol et al., 2001), como es el caso de las áreas urbanas, cuya contaminación atmosférica principalmente procede de actividades antropogénicas, especialmente del transporte por carretera (Pey et al., 2010). Comúnmente, los estudios de aporte de fuentes llevados a cabo en áreas urbanas identifican las emisiones del tráfico rodado como un importante contribuyente al PM atmosférico, tomando en consideración que el 50-60% del PM está constituido por las contribuciones de otras fuentes incluidas las emisiones industriales, quema de biomasa, combustión de combustible, aerosol secundario o PM transportado de larga distancia (Pey et al., 2010).

El PM₁₀ se forma básicamente por medio de procesos mecánicos, como las obras de construcción, la resuspensión del polvo de los caminos y el viento (OMS, 2005). Sin embargo, el PM₁₀ es portador de metales pesados y HAPs producidos por las actividades humanas (Dongarrà et al., 2007). A su vez, la naturaleza del PM puede ser inorgánica, orgánica o una mezcla de ambos, siendo la contribución de componentes orgánicos entre el 10% y el 40% de la masa (López et al., 2005).

Dentro de los metales pesados, algunos de los elementos más interesantes a estudiar debido a su carácter tóxico, con origen industrial y tráfico, son Pb, V, Mn, Zn, Cu y Ni. El Pb solía ser uno de los elementos considerados como marcadores del tráfico de vehículos durante mucho tiempo, sin embargo, en la actualidad, con la introducción de la nueva legislación (Directiva 98/70/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de octubre de 1998 relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo y por la que se modifica la Directiva 93/12/CEE del Consejo) sobre el uso de combustible sin plomo en los países europeos desde el 1 de enero de 2000, las emisiones de Pb se han reducido drásticamente. Otros elementos trazadores,

particularmente Ba y Zn, han sido propuestos como marcadores fiables de la emisión de vehículos a motor que emplean gasolina sin plomo y diesel. Además, el Zn puede ser emitido debido a la fricción y el calentamiento de los neumáticos (López et al., 2005).

Cabe destacar el tráfico rodado como una de las principales fuentes emisoras de metales pesados, cuyas emisiones dependen básicamente de la composición y cantidad de carburante utilizado, además, se considera que la totalidad de los metales pesados contenidos en el carburante es emitida a la atmósfera, a excepción del Pb, que se emite únicamente en un 75% (MAGRAMA, 2010). Cuantitativamente, el Zn y el Cu son los metales que presentan los mayores factores de emisión relativos al tráfico rodado (MAGRAMA, 2010).

Por otro lado, Sb, Cu y Mo están presentes en la naturaleza en relativamente bajas concentraciones, sin embargo, los elevados niveles encontrados en las zonas urbanas revelan la contribución de actividades humanas, especialmente, el tráfico rodado (Dongarrà et al., 2007). Además, el Ni está fuertemente asociado con el uso de combustible fósil, la quema de aceite y las emisiones de fuentes estacionarias e industriales así como, puede ser emitido por el tubo de escape de los vehículos debido al uso de aditivos en el combustible (López et al., 2005). Finalmente, es importante identificar As, Cr, Cu, Mn y Zn como trazadores de la industria metalúrgica (Moreno et al., 2006), teniendo en cuenta que se trata del tercer sector que más ha facturado en España en 2011 (14%), y el primero en Cantabria (33%) (INE).

A su vez, los HAPs, a pesar de tener origen tanto natural como antropogénico, esta última fuente proporciona la mayoría de las emisiones debido, principalmente, a los procesos de combustión de combustibles fósiles y no fósiles, como, por ejemplo, sistemas de calefacción doméstica o incineradoras (Mastral et al., 2003).

1.3. Inventarios de emisiones de material particulado

Conocer las cantidades emitidas de cada contaminante atmosférico, su origen por sector de actividad, y su evolución en el tiempo, constituye una información básica para la planificación estratégica de la gestión de la calidad del aire, y la reducción y control de la contaminación (MAGRAMA). Los inventarios de emisiones se emplean como instrumentos para evaluar las políticas medioambientales existentes y, a menudo, son reportados a autoridades supranacionales como las Naciones Unidas o la Unión Europea (Maes et al., 2009).

Dentro de ámbito internacional de la elaboración de inventarios de emisión existen diferentes guías entre las que cabe destacar: el libro guía EMEP/CORINAIR desarrollado por la Agencia Europea de Medioambiente, las guías AP-42 que proporciona la EPA y las guías IPCC para Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero del Panel Intergubernamental de Cambio Climático.

- En primer lugar, la Agencia Europea de Medioambiente viene publicando los libros guía para la elaboración de inventarios de emisión desde el año 1992, siendo ***EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009*** la última versión disponible. Para cada apartado de las guías se desarrolla una serie de niveles de estimación en función de la complejidad de la metodología denominados Tier, que conllevan distintas implicaciones. Tier 1 conlleva la aplicación de un método simple, Tier 2, un nivel

intermedio, y Tier 3 es el método más exigente en términos de complejidad y requerimiento de datos.

- Asimismo, las **Guías IPCC para los inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero 2006** fueron desarrolladas en el marco de Naciones Unidas en la Convención acerca del Cambio Climático como resultado de la fusión de la Revisión de las Guías IPCC para Inventarios Nacionales de Gases de Efecto Invernadero de 1996. Las Guías de Buenas Prácticas brindan metodologías acordadas internacionalmente para los gases responsables del Cambio Climático.

- Por otro lado, la Agencia de Protección Medioambiental Norteamericana (EPA) proporciona unas guías denominadas **AP-42** con los factores de emisión necesarios para la estimación de las emisiones, la cual se divide en quince capítulos en función de la fuente, pero, en este caso, no siguen ninguna nomenclatura estandarizada concreta.

Otro aspecto destacable en este ámbito, es la existencia de software específico para la estimación de emisiones de determinados sectores, es el caso de COPERT IV, para el cálculo de las emisiones procedentes del transporte por carretera, el cual se encuentra financiado por la Agencia Europea de Medioambiente y cuya metodología forma parte de la guía de EMEP/CORINAIR. Otro programa similar es MOBILE6, equivalente a COPERT; es el programa empleado por la EPA para la estimación de emisiones procedentes de coches, camiones y motocicletas.

Asimismo, a nivel europeo se encuentra el *Registro Europeo de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (E-PRTR)* que se trata de un registro que ofrece fácil acceso de datos ambientales de las principales instalaciones industriales existentes en los Estados Miembros de la Unión Europea y en Islandia, Liechtenstein, Noruega, Serbia y Suiza (PRTR). Respecto de cada instalación, se proporciona información sobre la cantidad de emisiones de contaminantes al aire, agua y tierra, así como transferencias fuera del emplazamiento de residuos y de contaminantes en aguas residuales procedentes de una lista de 91 contaminantes entre los que se incluyen el PM10, metales pesados y HAPs emitidos al aire entre otros (PRTR).

A nivel nacional el Inventario de Emisiones a la Atmósfera de España se elabora anualmente acorde con las directrices y criterios comunitarios e internacionales vigentes. El objetivo fundamental es la estimación, para el conjunto del territorio español, de las emisiones de contaminantes a la atmósfera generadas tanto por actividades antropogénicas como naturales. Los datos se presentan en la estructura más extensiva de cruce de actividades con contaminantes, con una desagregación espacial que llega a nivel de Comunidades Autónomas, e información detallada de los mayores focos emisores. (MAGRAMA)

El inventario es elaborado de acuerdo con la nomenclatura SNAP desarrollado en el proyecto EMEP/CORINAIR (MAGRAMA). Dicha nomenclatura consta de seis dígitos que se estructuran en tres niveles jerárquicos denominados grupo, subgrupo y actividad (MAGRAMA, 2010).

- Los dos primeros dígitos constituyen el grupo, estableciéndose once divisiones que reflejan las grandes categorías de actividades (MAGRAMA, 2010).
- Los dos siguientes establecen el subgrupo, que divide al grupo en 78 clases que reflejan la estructura de las actividades emisoras de acuerdo con sus especificaciones tecnológicas y socioeconómicas (MAGRAMA, 2010).
- Los dos últimos dígitos reflejan la actividad, el nivel más desagregado e incluye las actividades elementales y las de algunos subgrupos que no aparecen desagregados en actividades (MAGRAMA, 2010).

En las tablas siguientes, se muestran las emisiones de PM₁₀ en España y Cantabria entre los años 2003 a 2009 repartidas en grupos SNAP.

Tabla 1.6. Inventario de emisiones de PM10 en España
Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente

SNAP	Emisiones de PM10 (t)						
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
01 Combustión en la producción y transformación de energía	26.265	26.109	25.558	21.868	22.550	11.833	8.131
02 Plantas de combustión no industrial	25.528	25.448	25.321	24.974	24.817	24.807	24.800
03 Plantas de combustión industrial	16.517	15.882	14.951	14.606	15.265	14.667	13.355
04 Procesos industriales sin combustión	12.148	9.624	9.537	9.906	9.762	9.418	7.524
05 Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica	1.416	1.355	1.261	1.381	1.211	1.076	1.283
06 Uso de disolventes y otros productos							
07 Transporte por carretera	30.506	29.970	29.655	28.930	28.693	26.206	24.123
08 Otros modos de transporte y maquinaria móvil	14.383	14.221	14.161	14.478	15.263	14.695	13.971
09 Tratamiento y eliminación de residuos	39	39	42	40	38	44	43
10 Agricultura	20.092	20.656	20.514	20.530	21.320	20.551	20.185
TOTAL	146.894	143.304	141.000	136.713	138.919	123.297	113.415

Tabla 1.7. Inventario de emisiones de PM10 en Cantabria
Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente

SNAP	Emisiones de PM10 (t)						
	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
01 Combustión en la producción y transformación de energía	10	10	9	10	10	10	14
02 Plantas de combustión no industrial	492	492	491	488	488	488	497
03 Plantas de combustión industrial	538	512	492	402	509	524	423
04 Procesos industriales sin combustión	539	553	525	480	506	527	438
05 Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica							
06 Uso de disolventes y otros productos							
07 Transporte por carretera	445	445	438	441	430	399	390
08 Otros modos de transporte y maquinaria móvil	107	109	108	114	105	91	87
09 Tratamiento y eliminación de residuos	2	2	2	3	2	4	2
10 Agricultura	104	112	111	102	105	116	88
TOTAL	2.237	2.235	2.176	2.040	2.155	2.159	1.939

Por una parte, de la tabla 1.6 se puede observar que las principales fuentes de emisión de PM₁₀ en España en 2009 son las plantas de combustión no industrial, es decir, instalaciones de combustión domésticas y comerciales entre otras, así como el tráfico rodado que constituyen el 21,9% y el 21,3 % del total para el año 2009 respectivamente. Sin embargo, cabe destacar cómo ha disminuido la contribución del sector industrial en el total de las emisiones de PM₁₀, que únicamente abarca el 25,6 % del total de las emisiones de 2009 si se considera la suma de los SNAPs 01, 03 y 04, respecto al 37,4 % en el año 2003. La mayor disminución se ha producido en el SNAP 01, combustión en la producción y transformación de energía, como consecuencia del progresivo descenso en el consumo de carbón y el consiguiente aumento del de gas natural a nivel nacional.

Por otra parte, la imagen que se encuentra en Cantabria es diferente a la que se encuentra en España, como se muestra en la tabla 1.7. Los principales grupos de emisión de PM₁₀ en 2009 han sido los correspondientes a la industria (SNAPs 03 y 04) con un aporte del 44,4% del total de las emisiones del año 2009, aunque, se puede observar cómo, las plantas de combustión no industrial y el transporte por carretera tienen una influencia importante con un aporte del 25,6% y 20,1% respectivamente. También se observa que el descenso en las emisiones de PM₁₀ en Cantabria ha sido mucho menos acusado que en España en el período 2003-2009, siendo un 22,8 % de reducción en los niveles nacionales, frente a un 13,3% en Cantabria.

A continuación, se muestran las emisiones a la atmósfera de metales, semimetales y HAPs en Cantabria para el año 2009 repartidas en grupos SNAP.

Tabla 1.8. Inventario de emisiones de metales y semimetales en Cantabria para el año 2009
Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente

SNAP	Emisiones de metales pesados (Kg)									
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Se	Zn	
01	Combustión en la producción y transformación de energía									
02	Plantas de combustión no industrial									
			1			2	1			
03	Plantas de combustión industrial	87	44	318	83	34	670	1.729	633	1.356
04	Procesos industriales sin combustión	15	289	145	386	190	48	5.501		21.242
05	Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica									
06	Uso de disolventes y otros productos									
07	Transporte por carretera		6	103	2.498		36	340	4	1.375
08	Otros modos de transporte y maquinaria móvil	2	1	4	93	2	14	4	9	73
09	Tratamiento y eliminación de residuos	2	5	3	14	2	5	61	15	39
10	Agricultura									
TOTAL		106	345	574	3.074	228	775	7.636	661	24.085

De modo general, de la tabla 1.8 se puede dilucidar la elevada influencia que tiene el sector industrial, SNAPs 03 y 04, en las emisiones de metales en Cantabria, siendo la industria metalúrgica la principal fuente de emisión de estos contaminantes. Igualmente cabe destacar la cantidad de Cu emitida por el transporte por carretera.

Tabla 1.9. Inventario de emisiones de HAPs en Cantabria para el año 2009

Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente

SNAP		Emisiones de HAPs (Kg)
01	Combustión en la producción y transformación de energía	
02	Plantas de combustión no industrial	405
03	Plantas de combustión industrial	1.269
04	Procesos industriales sin combustión	438
05	Extracción y distribución de combustibles fósiles y energía geotérmica	
06	Uso de disolventes y otros productos	0,05
07	Transporte por carretera	186
08	Otros modos de transporte y maquinaria móvil	16
09	Tratamiento y eliminación de residuos	6
10	Agricultura	2
TOTAL		2.322

Como conclusión de los resultados que se muestran en la tabla 1.9, se puede decir que los SNAPs 02, 03 y 04 abarcan las emisiones de HAPs más significativas en Cantabria, todos ellos relacionados con el uso de combustibles y la actividad industrial, como era de esperar.

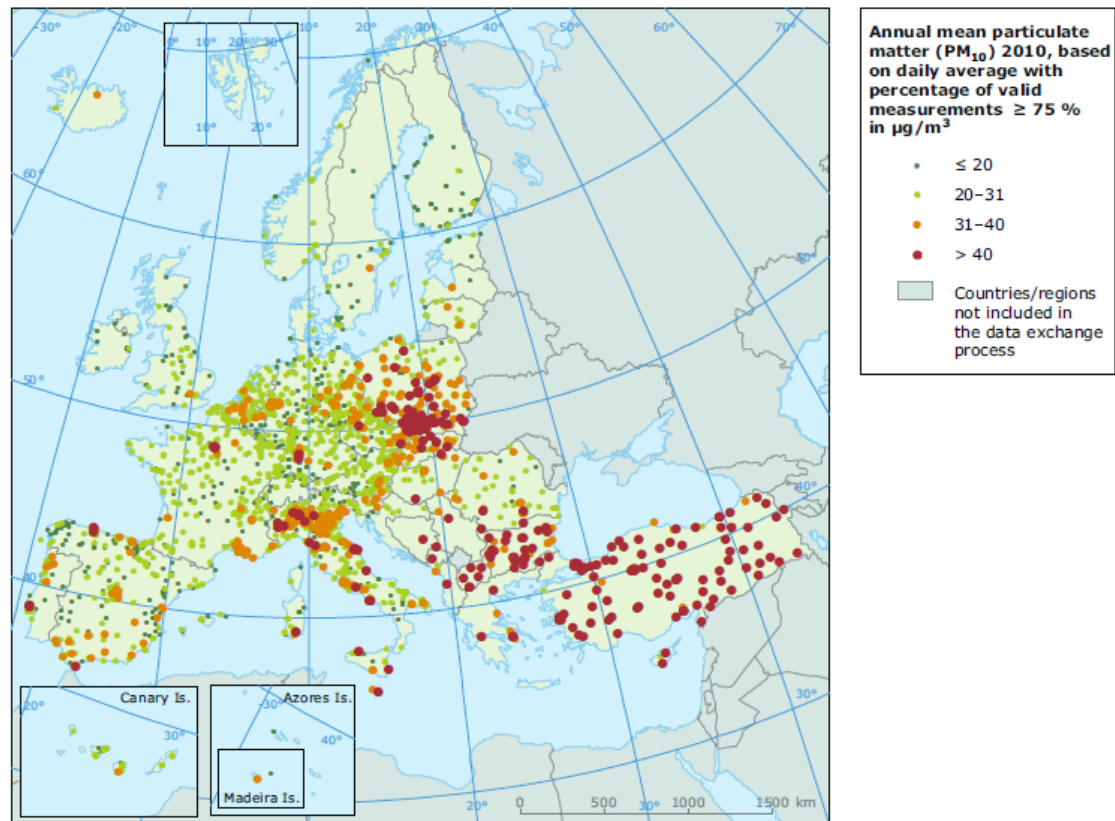
Las emisiones atmosféricas son esenciales para introducir dentro de los modelos de calidad del aire (Maes et al., 2009). Los modelos de distribución de las emisiones según las fuentes basados en inventarios de emisiones requieren valores detallados que muchas veces no se encuentran disponibles (Viana et al., 2008), especialmente debido a la importancia de fuentes de emisión fugitivas (Viana et al., 2006). Dichas limitaciones se introducen a través de la metodología y los datos disponibles, un caso más concreto se encuentra en el SNAP 07 ya

que se requiere de un mapa detallado de la red de carreteras que incluya datos de frecuencia de uso que actualmente no se encuentra disponible (de Kluizenaar et al., 2001).

1.4. Niveles de material particulado

En Europa, a pesar de la reducción en las emisiones de material particulado, entre el 18 y el 41% de la población urbana se encuentra expuesta a concentraciones de PM10 por encima del valor límite diario que marca la directiva de calidad del aire en el período de 2001-2010. Los valores límite y objetivo que establece la normativa de la Unión Europea para las PM fueron superados ampliamente en Europa en 2010. Además, la Organización Mundial de la Salud (OMS) establece para PM10 y PM2.5 concentraciones medias anuales que son más estrictas que los valores límite y objetivo fijados por la legislación de la Unión Europea, los cuales, se excedieron en la mayoría de las estaciones de monitoreo en todo el continente europeo (EEA, 2012a).

A continuación se muestra un mapa con la situación que se presenta en la Unión Europea en el año 2010 en relación a los niveles de PM10.



Los puntos rojos indican las estaciones que reportan superaciones del valor límite anual ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que establece la Directiva 2008/50/CE

Los puntos naranjas indican las estaciones que reportan superaciones del nivel estadísticamente derivado ($31 \mu\text{g}/\text{m}^3$) correspondiente al valor de 24 horas que establece la Directiva 2008/50/CE.

Los puntos verde claro indican las estaciones que reportan superaciones del valor de PM₁₀ de las Guías de Calidad del Aire WHO de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pero no superan el valor límite establecido en la Directiva 2008/50/CE.

Los puntos verde oscuro indican las estaciones que reportan concentraciones inferiores al valor adoptado en las Guías WHO de Calidad del Aire e implícitamente, inferior al valor límite establecido por la Directiva 2008/50/CE.

Figura 1.2. Niveles de concentración anual de PM₁₀ en los países de la Unión Europea

Fuente: EEA, 2012a

En el caso de España, el PM₁₀ cobra gran importancia como problema medioambiental que se ve reforzado cuando la Comisión Europea inició un procedimiento de infracción contra el Reino de España por incumplimiento de “las obligaciones que le incumben con arreglo al artículo 5, apartado 1, de la Directiva 1999/30/CE, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente al haber excedido durante varios años consecutivos los valores límite de PM₁₀ en el aire ambiente” (MAGRAMA, 2011).

Se ha producido un número elevado de superaciones de los objetivos para PM₁₀, aunque se ha detectado un descenso progresivo de las mismas. Dichas superaciones se observan en todo tipo de estaciones, industriales (39%), tráfico (37%) y fondo (24%) y, en cuanto al tipo de área las superaciones han ocurrido predominantemente en áreas urbanas (60%) y en segundo lugar en suburbanas (36%) (MAGRAMA, 2011). Es decir, la tipología de las superaciones de PM₁₀ es heterogénea, lo que se puede atribuir a que las fuentes de emisión de partículas son diversas y complejas (MAGRAMA, 2011).

Sin embargo, España está afectada, además, por frecuentes intrusiones de aire con altas concentraciones de polvo atmosférico procedente del Sahara, que se compone de partículas minerales (principalmente, calcita, óxido férrico, cuarzo y minerales de la arcilla) que difiere considerablemente de las partículas de origen antropogénico. Aunque una proporción grande de este material particulado se encuentra en la fracción superior a 10 micras, los altos niveles de partículas registrados durante estos eventos hacen que las medidas de PM₁₀ se vean afectadas, existiendo una gran variación, desde el norte de la Península, con contribuciones anuales 1-2 $\mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$, hasta Canarias, Melilla, Baleares y el sur de la Península con contribuciones de 4-6 $\mu\text{g PM}_{10}/\text{m}^3$ (MAGRAMA, 2011). Así, cuando dichos episodios causan superaciones de los valores establecidos por la legislación, al ser debido a causas naturales, son descontadas del cómputo total según la misma normativa y no originarán la obligación de ejecutar planes de actuación.

A continuación, en la tabla 1.10 se muestran los rangos de variación de los niveles de PM₁₀ característicos de diferentes tipos de estaciones en España.

Tabla 1.10 Rangos típicos de los niveles de PM10 en España (1999-2010)

Fuente: Querol et al., 2012

Tipo de estación	Rango típico de niveles medios de PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en España (1999-2010)
Estaciones EMEP	12-20
Fondo rural	14-21
Fondo suburbano	23-29
Fondo urbano	28-42*
Fondo urbano-industrial	28-47
Hotspots: tráfico/industrial	37-48

Se ha excluido las Palmas de Gran Canaria ($44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10) debido al gran aporte de materia mineral, producido por las frecuentes intrusiones de polvo africano, así como de aerosol marino ($12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10).

Es importante remarcar que, generalmente en España, los problemas de incumplimiento normativo están restringidos a zonas de aglomeraciones urbana e industrial muy bien definidas, lo que significa que los niveles de fondo rural son relativamente bajos, y que las elevadas emisiones que se producen en la ciudad o en las zonas industriales causan un incremento de dos a tres veces el fondo rural de PM10 (Querol et al., 2012).

El registro de valores medios anuales de PM10 en estaciones urbanas de España muestra que son las estaciones urbanas de tráfico las que registran con mayor frecuencia superaciones de los valores límite. En 2007, alrededor del 20 % de las estaciones de vigilancia y control de la calidad del aire en España incumplieron el valor límite anual de PM10 legislado ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), llegando al 40-42 % de las estaciones si consideramos solamente las urbanas de tráfico y urbanas industriales. Estos porcentajes se reducen, probablemente debido a causas meteorológicas y a la disminución de emisiones causada por la crisis económica y algunas mejoras ambientales, al 5% para el total de estaciones, y 7 y 4% para las urbanas de tráfico y urbanas industriales en 2009 (MAGRAMA, 2011).

Finalmente, en la Comunidad Autónoma de Cantabria, la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria (RCVCA) se encarga de medir los contaminantes regulados en inmisión. La RCVCA, perteneciente al Gobierno de Cantabria, es gestionada por el CIMA

(Centro de Investigación del Medio Ambiente) y lleva en funcionamiento desde 1991. En la actualidad, consta de 11 estaciones ubicadas en diferentes localidades de la región y una unidad móvil, que se emplea para realizar campañas periódicas en diferentes puntos de la región. Los contaminantes medidos son: partículas en suspensión de tamaño inferior a 10 micras (PM10), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), monóxido de carbono (CO), ozono (O₃), sulfuro de hidrógeno (H₂S) y BTX (Benceno, Tolueno y Xileno). El plomo (Pb) se mide únicamente en la estación móvil.

Cada estación dispone de un sistema de adquisición de los datos que generan los analizadores. En dicho sistema se registran, almacenan y envían los resultados al Centro de Proceso de Datos (CPD), situado en las dependencias del CIMA, mediante sistemas informáticos. En el CPD existe una pequeña red informática a la que llegan los datos de las 11 estaciones, de la torre meteorológica del CIMA y de la estación móvil. Allí se procesan estos datos y se valida la información recibida.

Una vez obtenidos los datos de concentraciones de contaminantes se procede a su validación, identificando y anulando las medidas no representativas de las condiciones reales, de manera que se asegura la buena calidad de los datos que, posteriormente, se emplearán para la realización de informes de calidad del aire, o como base para la predicción del comportamiento de los contaminantes en una zona determinada, entre otros posibles usos.

La selección de los parámetros de medida y la localización de cada una de las estaciones se ha efectuado teniendo en cuenta las características de los focos emisores y la tipología de la estación.

Tabla 1.11. Estaciones de la RCVCA

Fuente: Página web del CIMA

Zonificación	Municipio	Estación	Tipo de estación	Contaminantes medidos
Bahía de Santander	Santander	Santander centro	Tráfico	PM10, CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃ , BTX
	Santander	Tetuán	Urbana de fondo	PM10, CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
	Camargo	Cros	Tráfico e Industria	PM10, CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
	El Astillero	Guarnizo	Industria	PM10, CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
Comarca de Torrelavega	Torrelavega	Barreda	Tráfico e Industria	PM10, CO, H ₂ S, SO ₂ , NO, NO ₂
	Torrelavega	Minas	Tráfico e Industria	PM10, H ₂ S, SO ₂ , NO, NO ₂
	Torrelavega	Zapatón	Urbana de fondo	PM10, CO, H ₂ S, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
	Los Corrales de Buelna	Los Corrales de Buelna	Urbana de fondo e Industria	PM10, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
Zona litoral	Castro Urdiales	Castro Urdiales	Urbana de fondo	PM10, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
Zona interior	Los Tojos	Los Tojos	Regional de fondo	PM10*, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
	Reinosa	Reinosa	Urbana de fondo	PM10, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃
Unidad móvil				PM10, CO, SO ₂ , NO, NO ₂ , O ₃ , BTX

*Este contaminante se empezó a medir a partir de 2010.

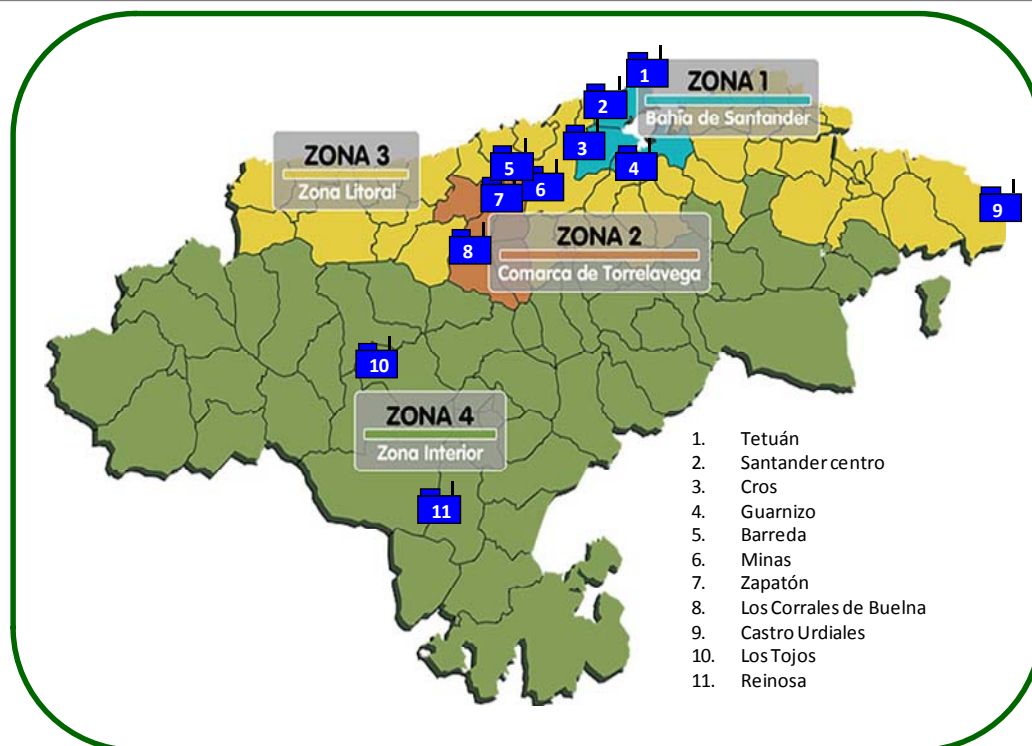


Figura 1.3. Situación geográfica de las estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire en Cantabria

A continuación, se presentan los valores resultantes para PM₁₀ en las estaciones de Cantabria para el periodo 2003-2011, para cuyo cálculo no se han valorado los episodios naturales de intrusión de polvo sahariano.

Tabla 1.12. Valor medio anual de PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) registrado en las estaciones de calidad del aire de Cantabria

Fuente: elaboración propia

	Año									
	2003 ^(c)	2004 ^(c)	2005 ^(c)	2006 ^(c)	2007 ^(c)	2008 ^(c)	2009 ^(c)	2010 ^(c)	2011 ^(c)	
Valor límite anual (µg/m³)	43,2 ^(a)	40 ^(b)	41,6 ^(a)	40 ^(b)	40 ^(b)	40 ^(b)	40 ^(b)	40 ^(b)	40 ^(b)	
Estación de medida										
Minas	26	28	32	31	28	21	25	22	23	
Zapatón	33	35	31	29	28	24	24	18	22	
Barreda	45	43	37	43	40	30	31	26	27	
Los Corrales de Buelna	42	37	32	33	32	27	24	28	29	
Santander Centro	34	35	34	32	36	27	29	25	28	
Santander Tetuán	35	32	29	27	30	30	29	23	24	
Guarnizo	42	38	34	31	31	24	26	26	25	
Camargo	49	45	36	37	38	36	29	31	30	
Castro Urdiales	41	36	31	25	27	22	22	23	21	
Los Tojos	-	-	-	-	-	-	-	10	11	
Reinosa	34	28	28	23	22	20	20	19	15	

(a) Ya incluido el margen de tolerancia correspondiente a cada año

(b) Sin incluir el margen de tolerancia

(c) No se han descontado los episodios naturales

Tabla 1.13. Número de superaciones del valor límite diario de PM10 registrado en las estaciones de calidad del aire de Cantabria

Fuente: elaboración propia

	Año																	
	2003 ^(b)		2004 ^(b)		2005 ^(b)		2006 ^(b)		2007 ^(b)		2008 ^(b)		2009 ^(b)		2010 ^(b)		2011 ^(b)	
Valor límite diario (µg/m ³)	60	50 ^(a)	55	50 ^(a)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Estación de medida																		
Minas	8	18	16	24	38	28	13	11	10	1	10							
Zapatón	20	39	29	45	28	16	7	5	3	1	6							
Barreda	63	117	63	92	61	92	73	39	36	11	19							
Los Corrales de Buelna	61	92	58	75	44	58	45	20	9	11	17							
Santander Centro	28	52	24	39	33	28	43	17	13	4	15							
Santander Tetuán	31	58	24	37	23	9	27	21	12	1	8							
Guarnizo	60	90	52	65	48	29	31	11	8	14	9							
Camargo	82	128	88	111	59	61	66	46	25	38	28							
Castro Urdiales	49	77	35	50	39	17	7	2	5	16	4							
Los Tojos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2							
Reinosa	28	52	16	22	29	8	6	2	0	6	1							

Nº máximo de superaciones en un año: 35

(a) Sin incluir el margen de tolerancia

(b) No se han descontado los episodios

Cabe destacar que durante 2009 y 2010 los niveles de PM se redujeron muy marcadamente respecto a años anteriores. Este descenso se atribuye, a priori, al gran impacto en la reducción de emisiones causadas por la crisis económica desde 2008, así como al periodo 2009-2010 meteorológicamente benigno para la calidad del aire, además de algunas mejoras ambientales (Querol et al., 2012).

1.5. Plan de Calidad del Aire de Cantabria 2006-2012 y Planes

Locales de Calidad del Aire en Cantabria por PM10

La Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa y la Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente, traspuestas al derecho español mediante el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire, dentro del amparo de la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, sirven de marco regulador para la elaboración de los planes y programas nacionales, autonómicos y locales para la mejora de la calidad del aire (MAGRAMA, 2011).

El R.D. 102/2011 define los planes de calidad del aire como planes que contienen medidas para mejorar la calidad del aire de forma que los niveles de los contaminantes estén por debajo de los valores límite o los valores objetivo. Tanto la normativa europea como la española fijan una serie de objetivos de calidad del aire para cada uno de los contaminantes regulados, de manera que si se superan, las administraciones competentes tienen que adoptar planes de actuación para reducir los niveles y cumplir así dichos valores límite (Querol et al., 2012).

Con respecto a los planes de calidad del aire, independientemente de los que adopten las comunidades autónomas y las entidades locales, la Administración General del Estado puede elaborar planes nacionales de mejora de la calidad del aire para aquellos contaminantes en que se observe comportamientos similares en cuanto a fuentes, dispersión y niveles en varias zonas o aglomeraciones (MAGRAMA, 2011).

Así, el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente llega a la exigencia de la elaboración de un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire basado fundamentalmente en dos líneas que pasan por el cumplimiento de los valores límite de PM₁₀ y NO₂ y la reducción simultanea de precursores de ozono, por tratarse de los problemas más extendidos. En dicho plan se muestra un análisis del estado de la calidad del aire en España que corrobora la problemática y, posteriormente, se presentan una serie de medidas repartidas en varias líneas de actuación para alcanzar los objetivos requeridos.

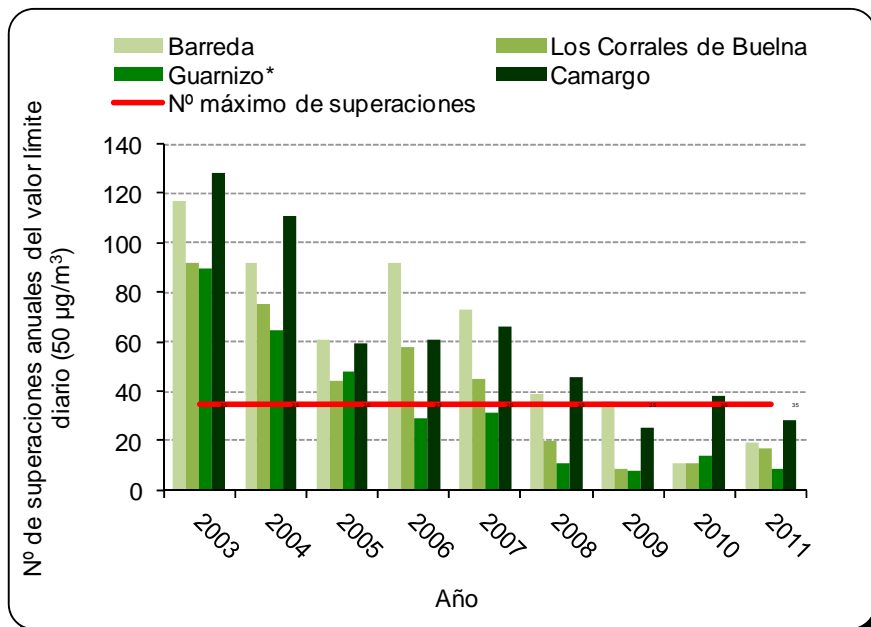
Simultáneamente, en la Comunidad Autónoma de Cantabria se han elaborado planes a nivel regional y local; por una parte, el Plan de Calidad del Aire de Cantabria 2006-2012, y por otra parte, tres planes locales de mejora de la calidad del aire para PM₁₀ en los municipios de Los Corrales de Buelna (2007), Camargo (2012) y Torrelavega (2012).

Primeramente, el Plan de Calidad del Aire de Cantabria se concibe con el objetivo de llevar a cabo la mejora de los niveles de los contaminantes en el aire ambiente, y para ello, se plantea, no solo reducir la cantidad de compuestos emitidos a la atmósfera, sino, también, estimular a la Comunidad Autónoma para alcanzar un nivel de desarrollo sostenible mediante la eficiencia en el uso de la energía y la mejora continua en los sectores industrial y energético en cuanto al uso de tecnologías más limpias e innovadoras (GC, 2009). En dicho Plan se definen una serie de objetivos generales, que se estructuran en cuatro líneas estratégicas sobre las que se sustenta:

- ✓ Mejora del conocimiento sobre el estado de las emisiones y la calidad del aire.
- ✓ Reducción de las emisiones.
- ✓ Vigilancia y seguimiento de las emisiones y de la calidad del aire.
- ✓ Medidas para la difusión de la información y acciones formativas.

Además, en la Comunidad Autónoma de Cantabria se han aprobado tres planes locales de mejora de la calidad del aire para una problemática específica cuyo propósito principal es

proponer, desarrollar y llevar a cabo medidas efectivas para reducir los niveles de contaminación relativos al PM10, de forma que sean suficientemente detalladas y claras para los grupos de interés (GC, 2012a).



*La estación de Guarnizo se encuentra en el municipio de El Astillero, pero muy próxima al municipio de Camargo

Figura 1.4. Gráfico de las superaciones del valor límite diario de 50 µg/m³ en las estaciones afectadas por los planes locales de mejora de la calidad del aire

➤ *Plan de Mejora de la Calidad del aire en el municipio de Los Corrales de Buelna para PM10.*

En el municipio de Los Corrales de Buelna, como se observa en la figura 1.4, se excede de manera sistemática el número máximo de superaciones del valor límite diario de PM10 (50 µg/m³), por lo que las Administraciones competentes adoptaron en el año 2007 los planes de actuación que permitieran su reducción en la zona, medidas que empezaron a hacerse notar a partir de 2008. Para ello, el plan comienza con un análisis de las posibles fuentes de emisión en relación con partículas sólidas, para, posteriormente, realizar la propuesta de medidas para la mejora de la calidad del aire respecto al PM10 (GC, 2007).

➤ *Plan de Mejora de la Calidad del aire para partículas PM10 en Camargo.*

La elaboración de un Plan de Mejora de la Calidad del Aire en Camargo es motivado por los elevados niveles de PM10 en la estación de Cros de la localidad de Maliaño (municipio de Camargo) que, como se puede ver en la figura 1.4, excede el número máximo de superaciones del valor límite diario ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) durante prácticamente todo el periodo de estudio. Dicho plan ofrece un diagnóstico de la calidad del aire que, posteriormente, con la ejecución del presente plan, lleva a la propuesta de medidas concretas para mejorar los niveles de dicho contaminante (GC, 2012a). En la figura 1.4, se evalúa tanto la estación de Cros, como la de Guarnizo que, a pesar de encontrarse en otro municipio, es considerada en el presente estudio por su cercanía.

➤ *Plan de Mejora de la Calidad del aire para partículas PM10 en Torrelavega.*

El objeto de realizar un Plan de Mejora de la Calidad del Aire en Torrelavega es llevar a cabo un diagnóstico de la calidad del aire en cuanto a PM10 que, posteriormente, lleva a la propuesta de medidas concretas para mejorar los niveles de éste (GC, 2012b), ya que dicho contaminante en años anteriores ha excedido el número máximo de superaciones permitidas del valor límite diario establecido en el R.D. 102/2011 ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) hasta el año 2009 en la estación de Barreda, como se observa en la figura 1.4.

1.6. Hipótesis de partida y objetivos

La sistemática superación de los niveles de PM10 marcados por la legislación vigente en algunas zonas de la Comunidad Autónoma de Cantabria ha dado lugar a la aprobación de planes locales de mejora de la calidad del aire respecto a dicho contaminante. Sin embargo, para que la ejecución de los planes sea efectiva a la hora de reducir los niveles de PM10 es importante estudiar la contribución de las fuentes a los niveles de dicho contaminante.

Por una parte, existe una contribución natural sobre la que no se puede actuar, pero que como contrapartida, no resulta tan perjudicial para la salud humana debido a que se presenta mayoritariamente en la fracción gruesa (entre PM2.5 y PM10) y a la ausencia de microcontaminantes en su composición. Claros ejemplos de dicho aporte son las intrusiones de polvo sahariano, el material crustal "local" o el spray marino. Sin embargo, las contribuciones naturales de fondo no son tan comunes en Cantabria, salvo el aporte de aerosol marino que es más elevado en las zonas costeras; por tanto, las estaciones con superaciones sistemáticas de PM10 deben tener un aporte superior de las contribuciones antropogénicas, especialmente locales, ya que los aerosoles secundarios inorgánicos proceden a veces de media y larga distancia, y no debería haber grandes diferencias entre las diferentes estaciones de la región. Este hecho puede verse reflejado en la diferencia entre los niveles de PM10 que se registran en la estación de Los Tojos, estación regional de fondo donde se considera que no hay influencia antropogénica, con los niveles del resto de estaciones de la Comunidad Autónoma, como se puede ver en las tablas 1.12 y 1.13.

La contribución local de fuentes antropogénicas juega un papel importante en el cumplimiento de la legislación medioambiental. Para estudiar la contribución de las fuentes locales pueden emplearse complejos modelos emisor/receptor, que requieren inicialmente datos fiables de las emisiones de material particulado. Estos, a su vez, pueden obtenerse de los inventarios de emisiones, aunque la resolución temporal y espacial de las emisiones de los contaminantes individuales pueden no estar disponibles en los inventarios con fines regulatorios, por lo que se requeriría un sistema de procesamiento de las emisiones capaz de transformar y proporcionar los formatos necesarios (Borge et al., 2008). A través de los inventarios se dispone de información de las emisiones con cierto nivel de incertidumbre, pero no la localización exacta de las emisiones, por lo que la contribución de las fuentes a los niveles de material particulado y metales pesados/HAPs no es evidente y deberá ser estudiada.

Por ello, el presente estudio persigue abordar los siguientes objetivos:

- ✓ Caracterización del PM₁₀ recogido en las estaciones de calidad del aire de Cantabria (metales, semimetales y HAPs) situadas en áreas sometidas a planes locales de mejora de la calidad del aire; en particular Barreda (Plan de Torrelavega), Los Corrales de Buelna (Plan de Los Corrales de Buelna), Guarnizo (Plan de Camargo).
- ✓ Estudio de los niveles de metales y semimetales en PM₁₀ en municipios de Cantabria sometidos a planes locales de calidad del aire motivados por superaciones del valor límite diario de PM₁₀. Se intentarán identificar trazadores característicos de cada área estudiada.
- ✓ Estudio de los niveles de compuestos orgánicos minoritarios (hidrocarburos aromáticos policíclicos) en el PM₁₀ en municipios de Cantabria sometidos a planes locales de calidad del aire motivados por superaciones del valor límite diario de PM₁₀.
- ✓ Empleo de técnicas gráficas de análisis basadas en la evaluación de los niveles de metales pesados y las condiciones meteorológicas para la identificación de fuentes puntuales en las zonas estudiadas en la Comunidad Autónoma de Cantabria.

1.7. Bibliografía

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments. *Atmospheric Research* 101, 280-293.

Borge, R., Lumbreras, J., Rodríguez, E., 2008. Development of a high-resolution emission inventory for Spain using the SMOKE modelling system: A case study for the years 2000 and 2010. *Environmental Modelling & Software* 23, 1026-1044.

Brook, R.D., Rajagopalan, S., Pope, C.A., Brook, J.R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A.V., Holguin, F., Hong, Y., Luepker, R.V., Mittleman, M.A., Peters, A., Siscovick, D., Smith, S.C., Whitsel, L., Kaufman, 2010. Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: An update to the scientific statement from the American Heart Association (Review). *Circulation*, 121 (21) 2331-2378.

Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., Vultaggio, M., 2007. Mass levels, crustal component and trace elements in PM10 in Palermo, Italy. *Atmospheric Environment* 41, 7977-7986.

EEA (Agencia Europea de Medio Ambiente), 2012a. Air Quality in Europe. ISBN: 978-92-9213-328-3.

EEA (Agencia Europea de Medio Ambiente), 2012b. EMEP/EEA Emission Inventory Guidebook 2009.

GC (Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo del Gobierno de Cantabria), 2009. Plan de Calidad del Aire de Cantabria 2006-2012.

GC (Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo del Gobierno de Cantabria), 2007. Plan de Mejora de la Calidad del Aire en el municipio de Los Corrales de Buelna para PM10.

GC (Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo del Gobierno de Cantabria), 2012a. Plan de Mejora de la Calidad del Aire para partículas PM10 en Camargo.

GC (Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo del Gobierno de Cantabria), 2012b. Plan de Mejora de la Calidad del Aire para partículas PM10 en Torrelavega.

INE (Instituto Nacional de Estadística). <http://www.ine.es/> (consulta 13 de enero de 2014).

de Kluizenaar, Y., Aherne, J., Farrell, E.P., 2001. Modelling the spatial distribution of SO₂ and NO_x emissions in Ireland. *Environmental Pollution* 112, 171-182.

Lanki, T., Hartog, J.J., Heinrich, J., Hoek, G., Janssen, N.A.H., Peters, A., Stölzel, M., Timonen, K.L., Vallius, M., Vannien, E., Pekkanen, J., 2006. Can we identify sources of fine particles responsible for exercise-induced ischemia on days with elevated air pollution? The ULTRA study. *Environmental Health Perspectives* 114, 655-660.

Loperena, D., 2010. La calidad del aire y la protección de la atmósfera. ISBN: 978-84-9903-651-9.

López, J.M., Callén, M.S., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., de la Cruz, M.T., Mastral, A.M., 2005. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58-67.

Maes, J., Vliegen, J., Van de Vel, K., Janssen, S., Deutsch, F., de Redder, K., Mensink, C., 2009. Spatial surrogates for the disaggregation of CORINAIR emission inventories. *Atmospheric Environment* 43, 1246-1254.

MAGRAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). <http://www.magrama.gob.es/es/> (consulta 13 de enero de 2014).

MAGRAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente), 2010. Inventarios Nacionales de Emisiones a la Atmósfera 1990-2008. Volumen 2: análisis por actividades emisoras de la nomenclatura SNAP-97.

MAGRAMA (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente), 2011. Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire (PNMCA).

Mastral, A.M., Callén, M.S., López, J.M., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., 2003. Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Processing Technology* 80, 183-193.

Maynard, D., Coull, B.A., Gryparis, A., Schwartz, J., 2007. Mortality risk associated with short-term exposure to traffic particles and sulfates. *Environmental Health Perspectives* 115, 751-755.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791-6803.

OMS (Organización Mundial de la Salud), 2000. Air Quality Guidelines for Europe. Second Edition. ISBN: 92-890-1358-3.

OMS (Organización Mundial de la Salud), 2005. Las guías de calidad del aire de la Organización Mundial de la Salud relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. ISBN 92 890 2192 6.

Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment* 44, 4879-4890.

Pope III, C.A. and Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect (Review). *Journal of the Air and Waste Management Association* 56 (6) 709-742.

Querol, X, Alastuey, A, Moreno, T, Viana, MM, Castillo, S, Pey, J, Rodríguez, S, Cristóbal, A, Jiménez, S, Pallarés, M, de la Rosa, J, Artíñano, B, Salvador, P, Sánchez, M, García dos Santos, S, Herce Garraleta, MD, Fernández-Patier, R, Moreno-Grau, S, Negral, L, Minguillón, MC, Monfort, E, Sanz, MJ, Palomo-Marín, R, Pinilla-Gil, E, Cuevas, E, 2006. Material particulado en España: niveles, composición y contribución de fuentes. NIPO 310-06-107-8.

Querol, X., Alastuey, A., Rodríguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmospheric Environment* 35, 6407-6419.

Querol, X., Viana, M., Moreno, T., Alastuey, A., CSIC, 2012. Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. ISBN: 978-84-00-09475-1.

Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Sabia, S., Trippetta, S., Macchiato, M., 2006. PM10 and heavy metal measurements in an industrial area of southern Italy. *Atmospheric Research* 81, 304-319.

PRTR (Registro Europeo de Emisiones y Transferencias de Contaminantes). <http://prtr.ec.europa.eu/> (consulta 13 de enero de 2014).

Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gil, J.I., Menéndez, M., 2006. Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere* 65, 2411-2418.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science* 39, 827-849.

*2. Estudio de los niveles de metales
pesados en PM10 en Cantabria en
zonas afectadas por fuentes
puntuales*



2.1. Introducción

El estudio de los niveles y composición del material particulado es de gran importancia debido a su vinculación con efectos adversos probados sobre la salud humana (Pope y Dockery, 2006). El abanico de los efectos del material particulado sobre la salud es amplio, produciéndose en particular en los sistemas respiratorio y cardiovascular (OMS, 2006). El material particulado está constituido por una gran cantidad de elementos inorgánicos entre los que se pueden destacar los metales pesados y algunos semimetales, algunos de ellos principalmente ligados a la corteza terrestre, como el Fe, pero otros son destacados por su carácter tóxico (López et al., 2005) ya que, aunque normalmente se encuentran en bajas cantidades másicas, se cree que juegan un papel importante en los problemas de salud humana debido a que generalmente son altamente biorreactivos (Moreno et al., 2006). Dentro de este último grupo de elementos, el As, Cd, Cr y Ni son conocidos como cancerígenos (OMS, 2000), el Mn y V tienen efectos sobre el sistema respiratorio y la inhalación de Pb y Mn conduce a efectos neurológicos (OMS, 2000; Roels et al., 2012).

A pesar de que algunos metales y semimetales están presentes en concentraciones elevadas en atmósferas urbanas, solamente unos pocos se encuentran legislados. Por una parte, el As, Cd, Ni y Pb están incluidos tanto en las directivas europeas de calidad del aire (Directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE), como en la legislación española (R.D. 102/2011), con unos valores objetivo anuales de 6, 5 y 20 y un valor límite anual de 500 ng/m³

respectivamente. Además, la OMS ha publicado valores guía para Mn y V de 150 ng/m³ (valor anual) y 1.000 ng/m³ (valor diario) respectivamente (OMS, 2000).

Las partículas atmosféricas son emitidas desde numerosas fuentes que pueden ser de origen natural o antropogénico. Entre las principales fuentes naturales de metales traza se pueden incluir el spray marino, las emisiones volcánicas y los incendios forestales (Schroeder et al., 1987), sin embargo, las mayores cantidades de estos contaminantes resultan de las actividades antropogénicas como la combustión de combustibles fósiles, las industrias metalúrgicas y el tráfico (Moreno et al., 2006), representando éste último entre el 10% y el 40% del PM₁₀ que se mide en estaciones españolas (Querol et al., 2012). De hecho, a través de la composición química del material particulado se puede obtener información importante acerca de las fuentes de emisión de las partículas y sobre sus potenciales efectos sobre la salud (Qin y Oduyemi, 2003; Hleis et al., 2013).

A escala global, la atmósfera constituye el vehículo principal para el movimiento del material particulado que contiene los metales pesados (Schroeder et al., 1987) siendo función de una serie de factores entre los que se incluyen las condiciones atmosféricas y meteorológicas, el área geográfica, la estación del año y el momento del día, y el tamaño y morfología de las partículas pudiendo favorecer la resuspensión y transporte de las partículas (Moreno et al., 2011b). Los contaminantes emitidos son transportados y dispersados en la atmósfera pudiéndose depositar en la vegetación, en animales, en el suelo o en superficies acuosas, incluso, en algunos casos, son transformados en contaminantes secundarios (Ratto et al., 2010). Cabe destacar que las áreas urbanas e industriales son los principales lugares afectados por las emisiones procedentes de fuentes antropogénicas (Bosco et al., 2005). A escala local, el incremento de los niveles de material particulado atmosférico es uno de los problemas más importantes de la contaminación atmosférica en áreas urbanas e industriales (Ragosta et al., 2006).

Es importante tener en cuenta que los perfiles de las fuentes de emisión son fuertemente dependientes de los combustibles (tanto por el combustible propiamente dicho como por las impurezas que acompañe) y de los procesos industriales, los cuales están sujetos a cambios con el tiempo (Querol et al., 2007). Por ello, la aplicación de estrategias efectivas de reducción de los niveles de contaminación únicamente son posibles cuando las fuentes de emisión han sido identificadas y caracterizadas (Viana et al., 2006). De hecho, la composición química representa una herramienta clave para entender el origen de las partículas, natural o

antropogénico (Ragosta et al., 2008), es el caso de las plumas de contaminación derivadas de las emisiones industriales u otro tipo de fuentes que son claramente identificables por la notable presencia de marcadores específicos; dichos episodios, en ocasiones, son únicamente detectados mediante la caracterización de las partículas recogidas (Pey et al., 2010).

Los métodos tradicionales para determinar los niveles de los metales en la atmósfera requieren la recolección de material particulado en sustratos y posterior análisis de la muestra en el laboratorio. Para la captación de muestras de material particulado se pueden usar captadores de alto, medio y bajo volumen, con un periodo estándar de muestreo de 24 horas. (Viana et al., 2008). Seguidamente, los trabajos encontrados en la bibliografía para la determinación analítica de los metales traza ofrecen la posibilidad de emplear métodos que no destruyen la muestra, como son el análisis instrumental de activación por neutrones (INNA), la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) o la espectrometría de fluorescencia por rayos X (XRF) (Tursic et al., 2008) aunque, quizás, los más comunes sean la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y la espectrometría por emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), los cuales requieren que la muestra se encuentre en estado líquido para su determinación. Tomando en consideración este último tipo de métodos, la técnica más popular es la digestión asistida por microondas de los filtros empleando reactivos que digieran la muestra lo más completamente posible y mantengan los elementos estables en solución (Pekney y Davidson, 2005).

Sin embargo, a pesar de que estos métodos han mejorado drásticamente el conocimiento sobre los metales traza contenidos en las partículas, se están desarrollando otros métodos de alta resolución temporal para el estudio de estos, como la espectrometría de masas de tiempo de vuelo del aerosol (Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer, ATOFMS) para obtener datos de composición de partículas a tiempo real empleando una gran cantidad de energía directamente sobre cada partícula individual (Snyder et al., 2009).

En el marco descrito en esta introducción, el propósito del presente estudio es evaluar la calidad del aire de Cantabria respecto a los elementos traza contenidos en el PM₁₀ recogido en tres puntos de muestreo, Guarnizo, Barreda y Los Corrales de Buelna, los cuales se encuentran afectados por fuentes de contaminación locales que han hecho necesaria la redacción de planes de mejora de la calidad del aire respecto al PM₁₀. Para ello, se analizarán las variaciones temporales de cara a la evaluación del comportamiento de estos elementos, así como, se investigarán las relaciones entre las concentraciones atmosféricas con los parámetros

meteorológicos y otros contaminantes mayoritarios mediante el empleo de métodos estadísticos, los cuales resultan útiles para la determinación y distinción de las fuentes de contaminación y su distribución.

Los resultados obtenidos en el presente capítulo se tomarán como punto de partida para, posteriormente, en el capítulo 4, emplear varias metodologías gráficas basadas en diagramas polares para la identificación de las principales fuentes de emisión responsables de los niveles registrados en cada zona de estudio en Cantabria.

2

2.2. Metodología experimental

2.2.1. Introducción

El muestreo de partículas se consigue mediante la combinación de la intercepción directa, deposición inercial, deposición difusional, atracción eléctrica y atracción gravimétrica pudiendo clasificar las técnicas más comúnmente usadas en dos categorías: filtración y separación inercial (Schroeder et al., 1987).

El muestreo mediante filtración se puede llevar a cabo empleando distintos tipos de materiales de filtro cuya elección depende del muestreo y de las técnicas analíticas usadas para la determinación de los elementos traza basándose en la consideración de los niveles de impurezas contenidos en dichos filtros, siendo los materiales más comunes fibra de vidrio, fibra de cuarzo, papel, membranas orgánicas, membranas metálicas y grafito (Schroeder et al., 1987).

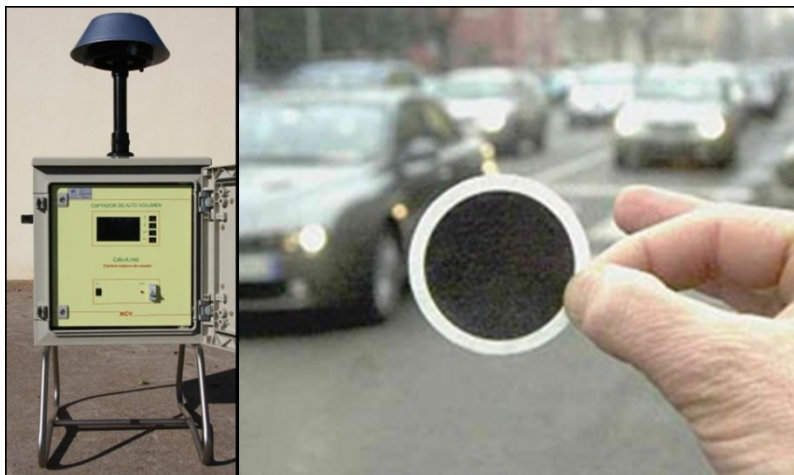


Figura 2.1. Equipo de captación y filtro de PM10 para analizar, posteriormente, los elementos de interés

A la hora de determinar los metales traza contenidos en el material particulado recogido se dispone de dos posibilidades, por una parte el empleo de métodos no destructivos, como el análisis instrumental de activación por neutrones (INNA), la emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) o la espectrometría de fluorescencia por rayos X (XRF) (Tursic et al., 2008). Por otra parte, la ejecución de métodos analíticos que requieren que la muestra se encuentre en estado líquido precisa de una etapa de pretratamiento, cuya eficiencia de extracción marcará la precisión de la medida final (Pekney y Davidson, 2005), como es el caso de la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) u otros métodos espectrométricos como la espectrometría de absorción atómica (AAS) (Tursic et al., 2008). Cabe destacar que, PIXE y XRF son técnicas de análisis cuyos límites de detección son mucho mayores, incluso de dos órdenes de magnitud para algunos elementos comparado con el ICP-MS (Pekney y Davidson, 2005).

Se pueden encontrar dos técnicas para llevar a cabo el pretratamiento de las muestras de filtros con el material particulado: digestión y extracción (Karanasiou et al., 2005). Concretamente, la digestión ácida asistida por microondas es el método más usado para la preparación de muestras basadas en filtros debido a que es rápido, efectivo y presenta bajos niveles de contaminación, siendo la composición de los reactivos, el tiempo de digestión, la potencia y la presión/temperatura variables críticas (Karanasiou et al., 2005; Ma y Tanner, 2008). La elección de los reactivos de digestión es una importante consideración para la medida de múltiples elementos en el aerosol atmosférico, ya que los reactivos deben digerir la muestra lo más completamente posible y mantener los elementos estables en la solución

(Pekney y Davidson, 2005). Entre ellos se encuentran el ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF), ácido bórico (H_3BO_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Kulkarni et al., 2007), los cuales se emplean bajo diferentes combinaciones (Swami et al., 2001) destacando el HNO_3 concentrado como la primera elección debido a su fuerte potencial oxidativo (Tursic et al., 2008), a lo que se ha de sumar que se trata de un reactivo relativamente fácil de manipular, solubiliza un amplio rango de elementos traza y reduce las interferencias espectrales de masa (Kulkarni et al., 2003). Cabe mencionar que, Swami et al. (2001) recomiendan combinar HNO_3 con H_2O_2 en la digestión para asegurar la completa oxidación de la materia orgánica, así como evitar el uso de HCl para minimizar interferencias posteriores. En muchos estudios, también se añade HF para incrementar la solubilidad de los elementos traza asociados con la matriz silícica cuyo beneficio debe compensar los impactos negativos en la precisión y en los límites de detección (Kulkarni et al., 2003) además de tratarse de un compuesto extremadamente peligroso y difícil de manipular (Pekney y Davidson, 2005). Si se emplea HF , en ocasiones se cree necesario efectuar una etapa adicional en la que se añada H_3BO_3 que compleje el sobrante de HF y redisuelva los precipitados fluorados antes del posterior análisis, aunque esto incrementa el factor de dilución e introduce interferencias de la matriz inducido por el boro (Kulkarni et al., 2007).

Una vez que se dispone de la muestra en estado líquido, hay varios métodos de análisis cuya elección debe tener en consideración los límites de detección para los elementos en cuestión (Schroeder et al., 1987). El ICP-MS es uno de los sistemas de determinación más atractivos para la determinación de elementos traza (Swami et al., 2001) por sus bajos límites de detección, amplio rango lineal y la obtención de datos de salida multielemento simultáneamente (Pekney y Davidson, 2005). Además, en este tipo de determinaciones se emplean patrones internos para reducir las interferencias debidas a los efectos de la matriz de las muestras (Ma y Tanner, 2008; Kulkarni et al., 2003). Otros métodos de análisis incluyen la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS) cuyos límites de detección resultan similares a los que se obtiene con el ICP-MS, sin embargo, no dispone de la capacidad de medir simultáneamente múltiples elementos (Pekney y Davidson, 2005).

Finalmente, basándose en el R.D. 102/2011, donde se establecen los valores límite y objetivo de Pb, As, Cd y Ni, el método de referencia para la medición de las concentraciones de dichos metales en el aire ambiente es el que se describe en la norma UNE-EN 14902:2006 *Calidad del aire. Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión*. El método mencionado propone una toma de muestras

según el método de referencia para PM 10 (norma UNE-EN 12341), y sobre el filtro, realizar una digestión asistida por microondas para transferir los metales a una fase acuosa, la cual se puede medir mediante dos técnicas distintas: espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF-AAS), o bien mediante espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS).

2.2.2. Desarrollo del procedimiento de determinación de elementos traza en PM10

El procedimiento de análisis empleado para la determinación de elementos traza (As, Cd, Ni, Pb, Cu, Cr, V, Ti, Mn, Sb, Mo, Fe, Zn) en material particulado en el presente trabajo se basa en el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 14902:2006 *Calidad del aire ambiente: Método normalizado para la medida de Pb, Cd, As y Ni en la fracción PM10 de la materia particulada en suspensión*, por ser el método de referencia que establece el R.D. 102/2011 para la medición de plomo, arsénico, cadmio y níquel; sin embargo, dicho método es considerado aplicable al resto de elementos sujetos a estudio.

El procedimiento para la determinación de metales pesados se puede dividir en dos etapas, el pretratamiento de la muestra y el posterior análisis.

2.2.2.1. Pretratamiento

Esta primera etapa tiene como objetivo la transferencia de los elementos a analizar del material sólido a la fase líquida que se analizará posteriormente. Para ello, los filtros se someten a digestión asistida por microondas en medio ácido empleando una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ambos de calidad SUPRAPUR en proporción 4:1.

La extracción se lleva a cabo en un equipo de digestión asistida por microondas ETHOS 1 introduciendo simultáneamente la muestra con la mezcla ácida bajo las condiciones descritas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones del método de digestión

Etap	tiempo	E(W)	Tª (°C)	Descripción
1	00:03:00	900	100	Rampa de 3 minutos hasta llegar a una Tª de 100°C
2	00:10:00	900	170	Rampa de 10 minutos hasta llegar a una Tª de 170°C
3	00:05:00	900	190	Rampa de 5 minutos hasta llegar a una Tª de 190°C
4	00:15:00	800	190	15 minutos en mantenimiento a 190°C

Una vez finalizada la digestión, los vasos cerrados se dejan enfriar hasta aproximadamente 50°C, para, posteriormente, lavar con agua Milli-Q tanto los restos sólidos de filtro que no se han digerido completamente, como el vaso, de manera que se recojan los posibles restos de ácido que hayan podido quedar. Seguidamente, la muestra líquida resultante se filtra empleando filtros de jeringa de 0,45 µm de PP y el filtrado se pesa en balanza analítica para obtener la cantidad final de muestra que se analizará. Se reservará en nevera hasta horas antes del análisis en ICP-MS.

2.2.2.2. Análisis

Esta segunda etapa tiene como objetivo la determinación cuantitativa de la masa de cada elemento sujeto a estudio mediante un equipo de plasma de acoplamiento inductivo con un espectrómetro de masas (ICP-MS), modelo Agilent 7500C.

El análisis comienza con la puesta en marcha y optimización de los parámetros del equipo ICP-MS, operando en modo celda de reacción con hidrógeno para evitar las interferencias asociadas a la matriz.

Inicialmente, se realiza la recta de calibración para cada elemento de interés de manera que se maximice el coeficiente de determinación para cualquiera de ellos, R^2 . Las masas, tanto de los elementos traza estudiados, como del patrón interno que, en este caso será el Renio (Re), se detallan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Masas de análisis de los elementos sujetos a estudio

Elemento	Masa análisis	Elemento	Masa análisis
Ti	47	Zn	66
V	51	As	75
Cr	53	Mo	95
Mn	55	Cd	111
Fe	56	Sb	121
Ni	60	Pb	207
Cu	63	Re	185

El análisis de las muestras se realiza en 3 etapas, por una parte se miden la mayoría de los elementos traza (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, As, Mo, Cd, Sb, Pb) directamente de la muestra líquida, es decir, sin dilución, posteriormente se medirá de manera individual el Fe por requerir una dilución de la muestra inicial ya que se trata de un metal con una concentración muy elevada en las muestras, y finalmente, el Zn, ya que si se mide junto con otros elementos podría dar lugar a alguna interferencia. Además en algunas muestras suele requerir un determinado nivel de dilución. En todos los análisis se emplea la misma cantidad de patrón interno para minimizar el efecto de la matriz de la muestra.

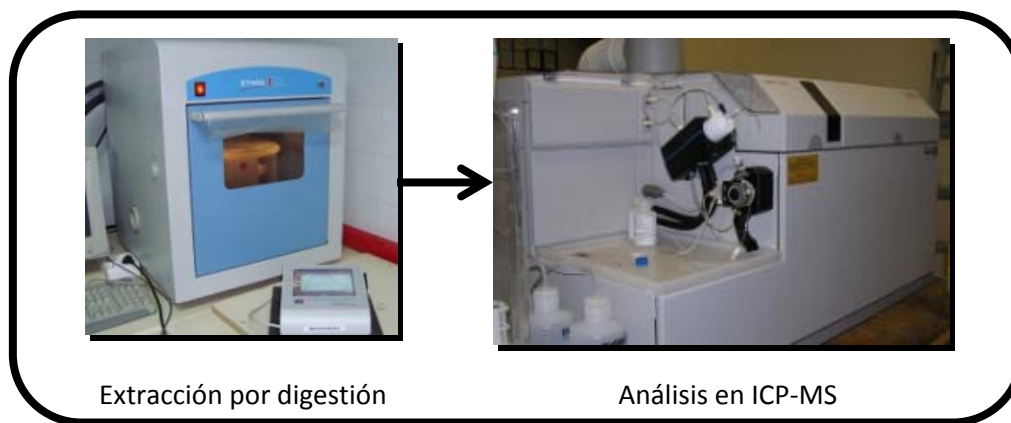


Figura 2.2. Resumen de la metodología analítica de metales pesados

2.2.2.3. Cálculos

Una vez realizado el procedimiento analítico descrito anteriormente se determina la concentración de cada metal de interés mediante las siguientes ecuaciones, basadas en la norma UNE-EN 14902:2006.

Inicialmente, para obtener la masa de cada elemento de interés en el filtro se emplea la siguiente ecuación.

$$m_a = c_a \cdot v \cdot F \quad \text{ec.2.1}$$

Donde:

m_a es la masa del analito a (ng).

c_a es la concentración másica del analito a en la disolución analizada en el ICP-MS (ng/mL).

v es el volumen de la disolución de la muestra líquida total (mL).

F es el factor de dilución.

Se calcula la media del blanco de filtro de laboratorio para cada metal siguiendo la ec.2.2.

$$\overline{m}_{La} = \frac{\sum_{j=1}^n m_{La,j}}{n} \quad \text{ec.2.2}$$

Donde:

\overline{m}_{La} es el valor medio del blanco de filtro de laboratorio del analito a (ng).

$m_{La,j}$ es la masa del analito a en el blanco de filtro de laboratorio j (ng).

n es el número de blancos de filtro de laboratorio .

Por último, la concentración en aire ambiente se calcula por medio de la ec.2.3.

$$C_a = \frac{m_a - \overline{m_{La}}}{V} \quad \text{ec.2.3}$$

Donde:

C_a es la concentración másica del analito a en el aire ambiente (ng/m^3)

m_a es la masa del analito a (ng).

m_{La} es el valor medio del analito a en el blanco de filtro de laboratorio (ng).

V es el volumen de aire muestreado (m^3).

2.2.2.4. Control de calidad

La norma UNE-EN 14902:2006 establece que los requisitos para la validación del método analítico son dos: recuperación de los metales en material de referencia (%) y límite de detección (ng/m^3).

a) Recuperación de los metales en material de referencia

El material de referencia empleado es el SRM 1649a de NIST, que está catalogado como polvo urbano. El material de referencia certificado es, según la norma UNE-EN 14902, aquel material en el cual uno o más valores de la propiedad son certificados mediante un procedimiento técnicamente válido, acompañado o trazable a un certificado u otro documento que es emitido por un organismo de certificación.

Los valores de recuperación en % en el presente apartado se calculan de acuerdo a la norma UNE-EN 14902:

$$R_{ra} = \frac{x_a}{x_{ca}} \cdot 100 \quad \text{ec.2.4}$$

Donde:

R_{ra} es la recuperación del analito a (%).

x_a es la fracción másica del analito a determinada en el análisis del material de referencia certificado (por ejemplo, mg/Kg).

x_{ca} es la fracción másica certificada para el analito a (por ejemplo, mg/Kg).

Tabla 2.3. Recuperaciones (%) del material de referencia SRM 1649a. Valor medio de cuatro muestras.

Elemento	Recuperaciones (%)	Rango de la Norma UNE-EN 14902 (%)
As	84	85 a 115
Cd	111	90 a 110
Ni	108	85 a 115
Pb	98	90 a 110

Comparando las recuperaciones del material de referencia con el intervalo de recuperaciones que aporta la norma UNE-EN 14902 se puede concluir que el método de análisis propuesto prácticamente cumple los requisitos mínimos de recuperación exigidos por la norma UNE-EN 14902.

b) Límite de detección del método

El límite de detección del método se define como la cantidad más pequeña de un analito que es detectable utilizando el método de análisis propuesto, determinada por el análisis de los blancos de filtro de laboratorio. Dicho valor se calcula mediante la metodología propuesta en la norma UNE-EN 14902, resumida a continuación:

$$S_{LBa} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{m}_{La} - m_{La})^2}{n-1}} \quad \text{ec.2.5}$$

Donde:

S_{LBa} es la desviación típica de los blancos de filtro del laboratorio del analito a (ng por filtro).

m_{La} es la masa del analito a (ng).

\bar{m}_{La} es el valor medio del blanco de filtro de laboratorio para el analito a (ng).

n es el número de blancos de filtro de laboratorio.

$$DL_{Ma} = S_{LBa} \times t_{f=n-1, p=0.95} \quad \text{ec.2.6}$$

Donde:

DL_{Ma} es el límite de detección del método para el analito a , (ng por filtro).

$t_{f=n-1, p=0.95}$ es el factor de Student para n mediciones y $p=0,95$.

Por último, para calcular el límite de detección del método como concentración en aire ambiente se aplica la ec.2.7.

$$DL_{MCa} = \frac{DL_{Ma}}{V} \quad \text{ec.2.7}$$

Donde:

DL_{MCa} es el límite de detección del método para el analito a (ng/m³).

V es el volumen de aire nominal (m³).

Los valores del límite de detección para cada elemento que se muestra en la tabla 2.4 están expresados en unidades de concentración, ng/m³. Para ello es necesario conocer el volumen teórico de aire muestreado, como se trata de captadores de bajo volumen el caudal de aire es 2,3 m³/h, por lo que para muestreos de 48 horas (2008 y 2009) se tendrá un volumen muestreado de 110 m³, mientras que para muestreos de 24 horas (2010) será de 55 m³. Así mismo, se han realizado determinaciones de blancos de laboratorio para los tres años del estudio, encontrándose para algunos elementos diferencias relevantes en su desviación estándar entre los tres años, lo que ha conllevado a distintos valores de límites de detección.

Tabla 2.4. Límites de detección (ng/m³)

Elemento	2008	2009	2010	Valor máximo permitido en UNE-EN 14902	Valor límite/objetivo establecido por el R.D. 102/2011
As	0,03	0,003	0,006	0,6	6
Cd	0,01	0,006	0,01	0,5	5
Ni	0,96	0,31	0,25	2	20
Pb	0,51	0,1	0,18	50	500
Ti	1,22	0,14	0,43	-	-
V	0,047	0,03	0,042	-	-
Cr	2,34	3,25	0,47	-	-
Mn	1,09	0,17	0,23	-	-
Cu	1,12	0,11	0,28	-	-
Mo	0,18	0,21	0,11	-	-
Sb	-	0,028	0,02	-	-
Fe	-	46,83	11,32	-	-
Zn	-	2,71	8,75	-	-

2.2.3. Campañas de muestreo de PM₁₀

El presente estudio se encuentra enmarcado dentro del convenio con la Consejería de Medio Ambiente de Cantabria denominado “*Actuaciones para el diagnóstico y mejora de la calidad del aire en la Comunidad Autónoma de Cantabria*”, que incluía el desarrollo de procedimientos de análisis y determinación de metales pesados en el PM₁₀ del aire ambiente; el muestreo del material particulado fue llevado a cabo por el Centro de Investigación del Medio Ambiente (CIMA), organismo autónomo del Gobierno de Cantabria dependiente de la Consejería de Medio Ambiente encargado de la gestión de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria, que suministró, posteriormente, las muestras para su análisis. En particular se recogieron las muestras pertenecientes a tres estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire en Cantabria ubicadas en municipios sometidos a planes locales de mejora de la calidad del aire, o bien en sus cercanías: Guarnizo (GUAR) en los años 2008 y 2009; y Barreda (BARR) y Los Corrales de Buelna (CORR) en 2008, 2009 y 2010. Las muestras de PM₁₀ consisten en filtros de fibra de cuarzo (47 mm de diámetro, Sartorius)

empleados en captadores de bajo volumen (2,3 m³/h) con un tiempo de muestreo de 48 horas, para los dos primeros años, y 24 horas en el 2010. Los detalles sobre el muestreo realizado por el CIMA y las muestras analizadas en este trabajo se indican en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Campañas de muestreo de PM₁₀ para la determinación de metales pesados en Cantabria

Municipio	Punto de medida	Coordenadas UTM X/Y	Periodo de campaña	Nº de muestras	Tiempo muestreado
El Astillero	Guarnizo*	431827/4806147	2008	28	48 horas
			2009	28	48 horas
Torrelavega	Barreda	415311/4801745	2008	29	48 horas
			2009	26	48 horas
			2010	52	24 horas
Los Corrales de Buelna	Los Corrales de Buelna	413741/4790826	2008	29	48 horas
			2009	26	48 horas
			2010	52	24 horas

** Se encuentra en las proximidades del municipio de Camargo*

Adicionalmente, se dispone de información acerca de una estación móvil de medida que estuvo situada en Alto Maliaño (Carmargo) muestreando metales pesados en periodos de 24 horas durante el año 2009 (CIMA, 2010).

Algunas características sobre los tres municipios de la Comunidad Autónoma de Cantabria donde se han elaborado planes locales de mejora de la calidad del aire relativos a los niveles de PM₁₀ se exponen a continuación:

- *Camargo* (31.404 habitantes en 2009) es un municipio situado a 5 Km aproximadamente de la capital, Santander, con un marcado carácter industrial. Este municipio dispone de una estación fija de medida de contaminantes (estación de Cros en Maliaño), sin embargo, el ente encargado de su gestión no ha muestreado en dicha estación durante todo el periodo de estudio, por lo que se ha recurrido a las muestras recogidas en la estación de medida situada de Guarnizo (GUAR) debido a que, a pesar de no estar en el mismo municipio, se encuentra a menos de 2 km de distancia de la estación de Cros. Adicionalmente, como se ha mencionado anteriormente, se dispone

de la información recogida en la estación de medida móvil situada en Alto Maliaño (Camargo), que se empleará en el capítulo 4 de esta memoria para la elaboración de diagramas polares de concentración de metales.

➤ *Torrelavega* (55.947 habitantes en 2009) es el segundo municipio más poblado de Cantabria, localizado a 23 Km de Santander. El sector industrial de este municipio se dedica predominantemente a la industria química, pasta y papel con un uso intensivo de los combustibles fósiles. La estación de medida, BARR, se encuentra situada en Barreda y consiste en una estación urbana de fondo con influencia del tráfico y la industria.

➤ *Los Corrales de Buelna* (11.610 habitantes en 2009) se encuentra situado en el centro geográfico de la Comunidad Autónoma de Cantabria y constituye un importante núcleo industrial de la región, con predominancia del sector metalúrgico. La estación de medida, CORR, se encuentra ubicada en el núcleo de población más grande del municipio por lo que también se ve fuertemente influenciada por la actividad urbana.

2

2.3. Niveles de metales pesados

A continuación se muestran en forma de tabla el número de muestras analizado (N), la media aritmética de la concentración de cada metal (M), su desviación típica (s), el mínimo (Min), el máximo (Max) y la mediana para los puntos de muestreo sujetos a estudio (tablas 2.6-2.8).

Cabe reseñar que hay muestras en las que algún elemento se encuentra por debajo del límite de detección, en esos casos, para realizar los cálculos se ha tomado la mitad del límite de detección de dicho compuesto. Finalmente, Sb, Fe y Zn no fueron medidos en las muestras del año 2008 en ningún punto de muestreo por lo que las casillas relativas a dichos valores aparecerán en blanco.

Tabla 2.6. Niveles de los elementos estudiados en Los Corrales de Buelna (ng/m³)

2008 (N=29)						2009 (N=26)						2010 (N=52)					
M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana	
As	0,4	0,43	<LD	2,08	0,29	0,32	0,25	0,08	1,14	0,25		0,4	0,36	<LD	2,43	0,34	
Cd	0,26	0,54	<LD	2,75	0,08	0,14	0,1	0,01	0,41	0,11		0,13	0,11	<LD	0,66	0,11	
Ni	4,5	9,35	<LD	52,1	2,07	3,27	3,51	0,93	18,8	2,27		3,48	3,25	0,68	20,3	2,48	
Pb	18,8	21,5	3,25	112	11,8	12,3	11,4	1,7	45,4	7,3		12,1	13,3	0,92	92,5	9,21	
Cu	7,32	6,87	<LD	28,5	4,98	6,52	4,99	1,75	23,4	4,8		7,66	5,54	1,37	32	6,31	
Cr	7,38	8,8	<LD	34,8	2,87	<LD	1,18	<LD	5,03	<LD		4,87	3,25	1,63	19,4	4,09	
Ti	8,1	11,1	<LD	46,9	5,7	5,82	2,52	1,14	10,4	5,64		6,04	4,52	0,84	31	5,23	
Mn	32,1	28,8	<LD	134	25	20	14,5	2,64	50,6	14,6		22,3	17,8	<LD	91	17,1	
V	1,53	1,51	<LD	6,28	1,07	2,1	1,34	0,47	5,45	1,73		1,35	0,84	0,19	3,33	1,16	
Mo	0,82	0,86	<LD	3,41	0,51	0,88	0,8	<LD	3,26	0,54		0,43	0,36	0,06	1,45	0,38	
Sb						0,5	0,36	0,05	1,84	0,41		0,63	0,42	0,09	2,26	0,52	
Fe						540	439	<LD	1,452	393		562	462	5,66	2,275	476	
Zn						188	159	8,38	574	112		219	183	<LD	915	188	

Tabla 2.7. Niveles de los elementos estudiados en Barreda (ng/m³)

2008 (N=29)						2009 (N=26)						2010 (N=52)					
M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana	
As	0,18	0,15	<LD	0,72	0,16	0,28	0,2	0,04	0,71	0,23		0,55	0,75	0,03	4,13	0,33	
Cd	0,16	0,19	<LD	0,74	0,09	0,16	0,17	0,03	0,83	0,1		0,25	0,52	<LD	3	0,14	
Ni	2,81	2,5	<LD	10,4	1,65	4,02	4	0,7	19,4	3,04		3,38	3,7	0,46	19,3	2,11	
Pb	12,5	10,7	2,04	44,1	9,1	8,51	7,31	0,91	25,4	4,37		9,24	7,33	0,8	31,8	8,15	
Cu	19,3	10,5	<LD	44,8	17,7	18,8	11,4	3,03	56,9	16,7		20,2	11,9	2,92	62,4	17,4	
Cr	22,7	58,8	<LD	285	3,45	3,44	3,06	<LD	13,8	1,63		4,86	2	1,83	9,9	4,43	
Ti	5,4	8,07	<LD	41,8	3,37	5,38	3,68	0,92	12,9	3,54		6,03	3,97	<LD	19,5	4,91	
Mn	22,1	18,4	<LD	76,5	19,7	12,9	9,43	1,87	31,7	10,3		17,5	18,8	1,42	126	12,7	
V	1,99	1,41	0,25	5,96	1,69	2,45	1,59	0,32	7,46	2,01		1,75	1,36	<LD	7	1,47	
Mo	1,21	0,75	<LD	3,87	0,97	1,35	0,85	0,36	3,27	1,01		1,12	0,79	<LD	3,85	0,89	
Sb						1,44	0,66	0,44	2,82	1,36		1,99	1,06	0,27	4,71	2,09	
Fe						544	300	113	1.189	514		629	383	79,6	1.770	538	
Zn						211	246	<LD	1154	132		354	920	<LD	6326	97,3	

Tabla 2.8. Niveles de los elementos estudiados en Guarnizo (ng/m³)

2008 (N=28)						2009 (N=28)				
	M	s	Min	Max	mediana	M	s	Min	Max	mediana
As	0,09	0,12	<LD	0,49	0,04	0,22	0,17	0,04	0,73	0,17
Cd	0,12	0,13	<LD	0,51	0,08	0,24	0,26	0,02	0,97	0,13
Ni	4,24	3,32	<LD	14,6	3,38	4,39	4,75	0,87	21,1	2,72
Pb	12,1	11,1	1,73	57,4	8,59	8,99	8,9	0,55	37,3	6,72
Cu	7,38	6,17	<LD	28,8	5,44	11,4	11	0,86	48,3	8,07
Cr	8,97	5,36	<LD	22,4	7,87	3,75	3,5	<LD	13,9	<LD
Ti	5,18	3,9	<LD	23,3	4,78	4,91	3,36	0,6	13,6	4,05
Mn	160	159	6,51	515	82	118	169	1,98	587	35,6
V	2,16	1,62	0,2	7,21	1,66	2,39	1,59	0,46	5,83	2,16
Mo	0,37	0,28	<LD	1,01	0,24	0,66	0,69	<LD	2,83	0,42
Sb						0,82	0,71	<LD	2,37	0,58
Fe						426	344	<LD	1.436	353
Zn						85,4	104	9,73	531	60,1

En primer lugar, las medias anuales de los niveles de los metales pesados afectados por la legislación española, As, Cd, Ni y Pb, fueron durante todo el periodo de estudio inferiores a los valores límite y valores objetivo anuales establecidos de 6, 5, 20 y 500 ng/m³ para As, Cd, Ni y Pb respectivamente (R.D. 102/2011) en todos los puntos de muestreo. En algunas muestras puntuales en las estaciones de Los Corrales de Buelna y Guarnizo el valor diario (o de 48 horas) de Ni superó el valor objetivo anual de 20 ng/m³; así, por ejemplo, se detectaron unos valores máximos de Ni de 52,1 y de 20,3 ng/m³ en 2008 y 2010 respectivamente en Los Corrales de Buelna, así como un valor máximo de 21,1 ng/m³ en 2009 en Guarnizo. A su vez, las guías de la OMS de calidad del aire establecen unos valores guía para Mn y V de 150 ng/m³ (media anual) y 1.000 ng/m³ (diario) respectivamente, de los cuales fue superado el primero de ellos en la estación de Guarnizo en el año 2008. Así mismo, el valor diario (o de 48 horas) de Mn superó en numerosas ocasiones el valor guía anual de la OMS en dicha estación, tanto en 2008 como en 2009, registrándose valores máximos de 515 y 587 ng/m³ en 2008 y 2009 respectivamente, lo que puede ser achacado a la presencia cercana de una instalación de fabricación de ferromanganeso y silicomanganeso. Así, de acuerdo a un informe de la OMS (Howe et al., 2004), los promedios anuales de las concentraciones de manganeso pueden aumentar a 200-300 ng/m³ en el aire cercano a fundiciones e incluso a más de 500 ng/m³ en el aire próximo a industrias de ferromanganeso y silicomanganeso.

Por otro lado, de forma general, es apreciable un descenso en los niveles de metales durante el periodo de estudio. Este hecho parece estar relacionado con la influencia de la crisis económica en Cantabria, siendo más notables los efectos de dicha crisis sobre la producción industrial durante el primer semestre del año 2009, algo que ya se constató en la bahía de Santander en algunos metales de origen industrial presentes en el material particulado (Arruti

et al., 2011b). En este análisis, se pueden destacar ciertas peculiaridades en cada punto de muestreo. En Los Corrales de Buelna, se observa un mínimo en el año 2009 manifestando un ligero descenso en los niveles de los metales para, en 2010, mantenerse o incrementarse ligeramente. En cambio, en Barreda se pueden ver ligeros incrementos en los niveles traza excepto para el Cr, uno de los contaminantes más fuertemente asociados a la actividad industrial de la zona, que experimenta un descenso importante. Adicionalmente, en Guarnizo se pueden distinguir dos tipos de tendencias, por una parte el Mn, identificado como trazador industrial (Querol et al., 2007), sufre una reducción en sus niveles, mientras que, por otro lado, el Cu y Mo, trazadores asociados al tráfico (Dongarrá et al., 2007), experimentan ligeros incrementos lo que concuerda con el hecho de que los elementos traza asociados a las fuentes industriales siguen la tendencia de los indicadores económicos, mientras que el resto no experimenta dicha tendencia (Arruti et al., 2011b). A pesar de esto, en el trabajo de Querol et al. (2012) se pronostican incrementos en los niveles de material particulado cuando se produzca la reactivación económica y se registren periodos meteorológicos no tan benignos como los registrados en los últimos años. En la sección 2.3.2 se realiza un análisis más profundo de la evolución temporal de los niveles de los metales estudiados.

Seguidamente, los niveles promedio de elementos traza en PM₁₀ obtenidos durante el periodo de estudio en el trabajo actual se comparan en la tabla 2.9 con los encontrados en diferentes lugares de España, así como en distintos emplazamientos a nivel europeo y mundial.

Tabla 2.9. Comparación de los niveles de metales pesados en PM₁₀ en diferentes ubicaciones de tipo urbano (U), industrial (I) y tráfico (T) (ng/m³)

	Tipo	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Ti	Mn	V	Mo	Sb	Fe	Zn
CANTABRIA														
Los Corrales de Buelna ^a	U/I	0,38	0,17	3,7	14	7,29	5,08	6,55	25,2	1,58	0,65	0,59	574	226
Barreda ^a	T/I	1,11	0,2	3,37	10	19,6	9,48	5,7	17,6	1,98	1,2	1,81	601	306
Guarnizo ^a	I	0,16	0,18	4,32	10,5	9,38	6,91	5,05	139	2,28	0,51	0,82	426	85,4
Alto Mallaño ^b	I	0,63	0,81	5,01	28,6	10	3,09	-	1,071	1,85	1,2	1,34	477	341
Santander ^c	U	0,4	0,3	1,2	6,5	4,8	5	2,5	41,1	1,2	0,4	-	-	-
Los Tojos ^c	rural	0,04	0,02	2,3	1,5	<1,1	<2,3	1,5	1,9	0,3	<0,2	-	-	-
Torrelavega ^d	U/I	0,6	0,3	1,5	19,9	46,9	3,8	15,8	28,7	2,6	3,2	2,7	400	148
ESPAÑA														
Llodio ^e	I	1,8	1,2	33	102	32,6	24,6	24,2	86,5	8,3	15,5	3,6	-	417
Tarragona ^e	U/I	0,8	0,3	4,2	25,5	32,9	2,9	22,5	9,2	7,7	2,2	6,9	-	35
Zaragoza ^f	U	-	-	0,8	18,7	22,8	7,7	-	24,7	6,6	-	-	666	212
Huelva ^g	I	6,2	0,7	3,7	14,4	45,3	2,3	46,5	9,6	5,3	12,2	1,6	600	47,4
Rango español ^h	U	0,3-1,6	0,1-0,7	2-7	7-57	7-88	2-8	18-83	4-23	2-15	2-5	1-11	-	14-140
EUROPA														
Palermo (Italia) ⁱ	T	1,4	-	8	17	83	9,3	-	18	22	7	19	827	60
Dunkerque (Francia) ^j	I	2,49	1,27	9,43	34	15,6	4,99	17	99	16	2,14	2,15	1.752	131
Atenas (Grecia) ^k	I	6,1	3,7	15,9	71,1	43,2	14,5	-	21,1	8,6	-	-	-	-
RESTO DEL MUNDO														
Monte Gongga (China) ^l	fondo	6,1	-	1,6	55,3	3,6	-	-	-	1,4	-	-	497	248
Río de Janeiro (Brasil) ^m	U	-	0,4	2,1	15,9	22	2,4	-	16	-	-	-	775	2.124

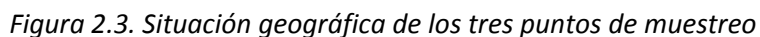
a. Presente estudio; b. CIMA, 2010; c. Arruti et al., 2011a; d. Moreno et al., 2011a; e. Moreno et al., 2006; f. López et al., 2005; g. Fernández-Camacho et al., 2012; h. Querol et al., 2007; i. Dongarrà et al., 2007; j. Gaudry et al., 2008; k. Manalis et al., 2005; l. Yongjie et al., 2009; m. Toledo et al., 2008.

Inicialmente, de la comparación entre las concentraciones obtenidas en el estudio actual con las que se encuentran en otras localidades cántabras se puede concluir que en Los Corrales de Buelna, Barreda y Guarnizo se encuentran niveles más altos que en zonas no afectadas por fuentes de contaminación próximas, como es el caso de Los Tojos. Además, se puede apreciar que en cada punto de muestreo implicado destaca algún metal característico, que puede servir de trazador de alguna de las actividades industriales de cada zona estudiada. Concretamente, en el municipio de Torrelavega se pueden resaltar los elevados niveles de Cu, aparentemente debido a una fuerte influencia del tráfico rodado. En torno a la bahía de Santander, cabe destacar cómo los valores de Mn decrecen a medida que el punto de medida se aleja de la principal fuente de emisión: Alto Maliaño con 1.070 ng/m^3 , Guarnizo con 139 ng/m^3 y, por último, Santander con 41 ng/m^3 .

Cuando la comparación se lleva a cabo con otros lugares repartidos por la geografía española, se pueden encontrar valores muy similares excepto para las ubicaciones industriales donde algunos elementos específicos asociados a la contaminación local pueden sobrepasar las concentraciones de los emplazamientos estudiados en Cantabria, como es el caso de As, Cu y Ti, los cuales presentan mayores niveles en Huelva debido a la influencia de una importante empresa de fundición de cobre (Fernández-Camacho et al., 2012). En cambio, cuando se toman como referencia áreas urbanas, a rasgos generales, los puntos de muestreo sujetos a estudio se encuentran en el intervalo español excepto para el Mn y el Zn que muestran valores superiores en todas las ubicaciones excepto el Mn en Barreda, donde no se encuentran actividades destacables que emitan dicho elemento (Moreno et al., 2011a), y el Zn en Guarnizo. En particular, el valor de Mn medido en Santander es superior a los valores habituales registrados en fondo urbano en España.

En cambio, cuando la comparación se extiende a Europa o a nivel mundial, la diferencia entre los valores se hace más notable, siendo éstos, de manera general, superiores a los registrados en Cantabria excepto para el Mn y Zn. Aunque se pueden destacar ubicaciones concretas, como es Dunkerque donde se muestran niveles de Mn similares a Guarnizo y Alto Maliaño, quizás debido a la similitud de las fuentes de emisión locales, factorías de ferroaleaciones y acero (Gaudry et al., 2008).

En este estudio, debido a la cercanía de los tres puntos de muestreo implicados, 12 km de radio como se muestra en la figura 2.3, los niveles de dichas ubicaciones son comparados entre sí mediante procedimientos estadísticos para analizar una posible relación entre las fuentes de emisión. Un método popular para la determinación de la uniformidad espacial entre áreas urbanas es el uso de correlaciones entre lugares (Wilson et al., 2005); en este trabajo, se ha empleado el coeficiente de correlación de Pearson y el coeficiente de divergencia.



72

$$COD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left[\frac{(x_{ij} - x_{ik})}{(x_{ij} + x_{ik})} \right]^2} \quad \text{ec.2.8}$$

Donde:

x_{ij} : concentración promedio del compuesto i en el punto de muestreo j

x_{ik} : concentración promedio del compuesto i en el punto de muestreo k

n: es el número de compuestos

Para cada año sujeto a estudio se aplica el coeficiente de divergencia entre los puntos de muestreo implicados obteniendo los resultados que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.10. Coeficientes de divergencia entre Los Corrales de Buelna, Barreda y Guarnizo para cada año de estudio.

	2008	2009	2010
$COD_{\text{CORR-BARR}}$	0,30	0,22	0,26
$COD_{\text{CORR-GUAR}}$	0,35	0,27	-
$COD_{\text{BARR-GUAR}}$	0,37	0,30	-

En el trabajo publicado por Wongphatarakul et al. (1998) se establece que cuando el valor del COD para dos lugares de muestreo se encuentre cercano a cero los puntos de muestreo presentarían similares características, mientras que cuando el valor fuese próximo a 1 resultarían muy diferentes. En particular, Wilson et al. (2005) establecen que puntos de muestreo con coeficientes de divergencia menores de 0,2 serían clasificados como homogéneos. En el presente caso de estudio, todos los valores se encuentran por debajo de 0,5 pero por encima de 0,2, lo que supone que cada punto receptor estaría afectado por una combinación de fuentes de emisión de elementos traza, unos específicos del punto de muestreo y otros comunes. Teniendo en cuenta que los valores más bajos se registraron para el año 2009, cuando la crisis económica fue más acusada en el sector industrial de Cantabria (Arruti et al., 2011b), esto podría indicar que las fuentes no comunes serían de tipo industrial local, mientras que las comunes serían atribuibles a fuentes de carácter urbano, principalmente al tráfico rodado.

La segunda opción que se ha elegido para determinar la uniformidad espacial es el empleo de correlaciones entre puntos de muestreo (Wilson et al., 2005), concretamente, en el

presente estudio se empleará el coeficiente de correlación de Pearson. Este procedimiento, a diferencia del coeficiente de divergencia que emplea el valor medio de todos los compuestos involucrados, se aplica a cada elemento individualmente de manera que, permite la identificación de trazadores asociados a fuentes comunes.

Tabla 2.11. Coeficientes de correlación de Pearson entre Los Corrales de Buelna, Barreda y Guarnizo para el periodo de estudio.

	CORR-BARR	BARR-GUAR	CORR-GUAR
As	0,60	0,64	0,40
Cd	0,45	0,59	0,17
Ni	-0,18	-0,02	-0,26
Pb	0,64	0,01	-0,08
Cu	0,49	-0,10	0,43
Cr	0,004	0,37	0,08
Ti	0,73	0,68	0,81
Mn	0,73	0,24	0,12
V	0,69	0,84	0,73
Mo	0,79	0,52	0,73
Sb	0,23	0,05	0,79
Fe	0,52	0,24	0,10
Zn	0,55	0,79	0,43

Al igual que se concluyó de los valores de COD obtenidos, de la tabla anterior se pueden identificar algunos trazadores comunes a todos los puntos de muestreo debido a sus altas correlaciones, como es el caso del Ti ($r > 0,65$) asociado a la resuspensión en ámbitos urbanos, y el V, conocido trazador de los procesos de combustión. Sin embargo, otros elementos asociados a los procesos de combustión como es el Cr, muestra correlaciones tan leves que hace creer que sea atribuido a la combustión local. Este efecto localizado, se vislumbra mucho más claramente en el caso del Mn, el cual sólo presenta alta correlación entre Los Corrales de Buelna-Barreda, mientras que Guarnizo, donde está ubicada la principal fuente de emisión industrial (Moreno et al., 2011a), no se correlaciona con los otros dos puntos de muestreo. Finalmente, se obtienen buenas correlaciones para los trazadores del tráfico rodado (Cu, Mo, Sb) pero sólo el Mo presenta correlaciones relativamente altas para las 3 combinaciones, mientras que el Sb sólo presenta correlación alta entre Los Corrales de

Buelna-Guarnizo y el Cu tiene correlaciones intermedias entre Los Corrales de Buelna-Barreda y Los Corrales de Buelna-Guarnizo.

2.3.2. Análisis temporal

De cara al análisis de la evolución de los niveles de los distintos elementos determinados a lo largo del periodo 2008-2010, es importante tener en cuenta que la evolución de los indicadores económicos pusieron de manifiesto que la crisis económica en el sector industrial de Cantabria fue más acusado en el primer semestre del año 2009, reflejando así, un descenso en los niveles de aquellos elementos asociados al material particulado de origen industrial (Arruti et al., 2011b).

El análisis temporal de las concentraciones de los elementos sujetos a estudio en el presente trabajo se abordará desde dos puntos de vista: por una parte, se evaluarán las diferencias entre los años de estudio (2008, 2009 y 2010), y por otra parte, las diferencias entre los periodos del año donde se considerará *periodo frío* al conjunto de los meses de enero, febrero, marzo, octubre, noviembre y diciembre, y *periodo cálido* a los meses de abril, mayo, junio, julio, agosto y septiembre.

Para el análisis estadístico en cada punto de muestreo se recurre al software SPSS Statistics 21. Para los casos en que se necesite comparar datos agrupados entre 3 o más categorías, como es el primero de los objetivos nombrados anteriormente, se recurre a la prueba de Kruskal-Wallis para la comparación de las medianas de cada elemento entre los tres años; mientras que, para los casos en que la comparación solamente abarque dos categorías, como ocurre en la comparación entre periodos, se usará el test de Mann-Whitney.

Los Corrales de Buelna

En la figura 2.4, se puede apreciar de manera general en casi todos los elementos analizados, que los mayores niveles se registraron en 2008, siendo muy similares las concentraciones de 2009 y 2010, sin embargo, esto no ha supuesto diferencias estadísticamente significativas entre los años de estudio excepto para V y Mo ($p < 0,05$), elementos que tuvieron los mayores niveles en 2009.

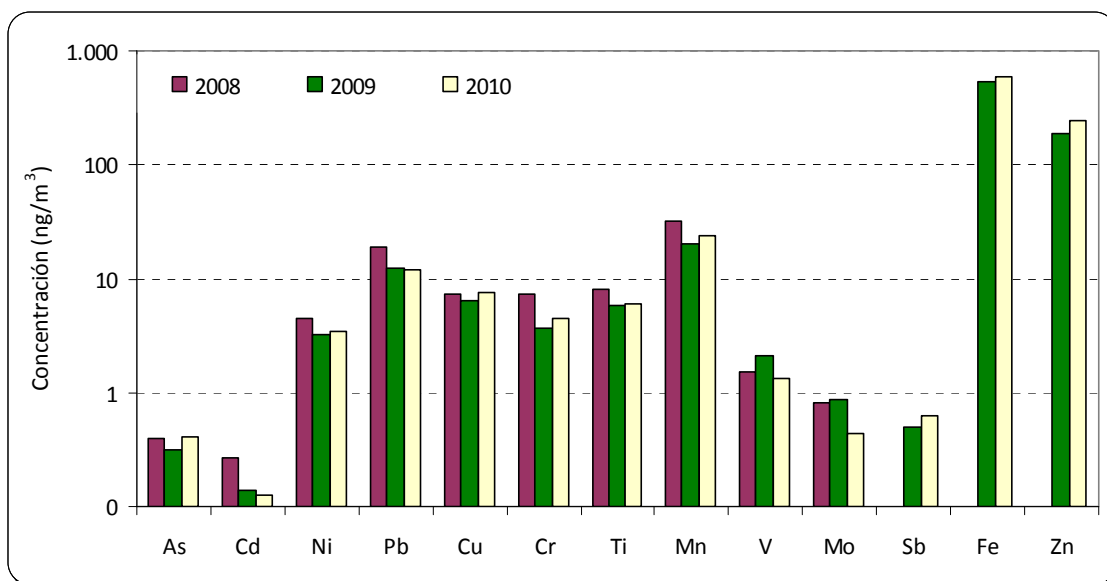


Figura 2.4. Gráfico de evolución anual en escala logarítmica de los niveles de los elementos analizados en Los Corrales de Buelna (ng/m^3)

Por otro lado, en la tabla 2.12 se puede apreciar que los niveles de los elementos determinados en Los Corrales de Buelna son mayores en el periodo frío que en el cálido, excepto el Ni en 2008 y el V en 2009 y 2010, siendo esta diferencia estadísticamente significativa ($p < 0,05$) únicamente en el caso de Cd, Pb, Cr, Mn, V, Mo y Zn.

Tabla 2.12. Tabla comparativa de los niveles de los elementos estudiados en los periodos frío y cálido en Los Corrales de Buelna (ng/m^3)

	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Ti	Mn	V	Mo	Sb	Fe	Zn
Frío 2008	0,47	0,34	2,28	19,2	7,67	7,89	10,9	38,4	1,96	1,21			
Cálido 2008	0,32	0,18	6,86	18,3	6,94	6,84	5,09	25,4	1,07	0,40			
Frío 2009	0,31	0,19	4,36	17,6	8,66	3,73	6,08	25,7	2,00	1,18	0,51	613	271
Cálido 2009	0,33	0,09	2,18	6,96	4,39	3,73	5,57	14,3	2,19	0,58	0,49	467	105
Frío 2010	0,45	0,13	3,50	16,5	8,25	5,54	6,62	26,6	0,91	0,53	0,58	633	314
Cálido 2010	0,36	0,12	3,45	7,72	7,08	3,40	5,46	21,2	1,79	0,34	0,69	547	177

Barreda

En la figura 2.5, se puede apreciar de manera general que la mayoría de los elementos analizados en Barreda presentaron niveles más bajos en 2009, alternándose los picos de concentración entre los años 2008 y 2010, sin embargo, esto no ha supuesto diferencias estadísticamente significativas entre los años de estudio excepto para Cr, Ti y Sb ($p < 0,05$). Únicamente, el As presenta un aumento significativo desde 2008 a 2010.

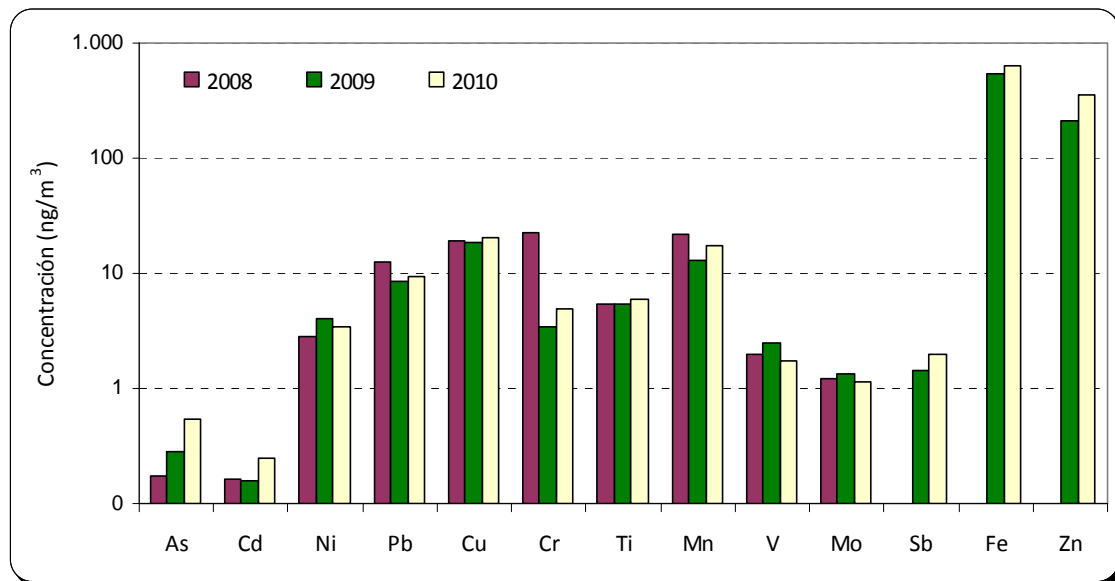


Figura 2.5. Gráfico de evolución anual en escala logarítmica de los niveles de los elementos analizados en Barreda (ng/m³)

Seguidamente, en la tabla 2.13 se puede ver de manera general que los niveles de los elementos estudiados en Barreda son mayores en el periodo frío que en el cálido, excepto el Ni y V, así como el Cr en 2008, donde se detectó un valor anormalmente alto en el período cálido. Las diferencias entre los períodos frío y cálido son estadísticamente significativas ($p < 0,05$) para el Cd, Pb, V, Mo, V, Fe y Zn.

Tabla 2.13. Tabla comparativa de los niveles de los elementos estudiados en los periodos frío y cálido en Barreda (ng/m³)

	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Ti	Mn	V	Mo	Sb	Fe	Zn
Frío 2008	0,17	0,20	2,47	12,5	18,2	3,74	7,40	22,7	1,76	1,53			
Cálido 2008	0,18	0,13	3,11	12,5	20,2	39,4	3,66	21,6	2,18	0,92			
Frío 2009	0,35	0,26	3,30	12,6	19,0	5,15	6,89	17,3	2,40	1,79	1,74	681	273
Cálido 2009	0,22	0,09	4,63	4,96	18,6	1,97	4,08	9,05	2,50	0,97	1,19	426	158
Frío 2010	0,75	0,37	4,17	9,55	23,5	5,35	6,44	17,7	1,09	1,39	2,18	724	544
Cálido 2010	0,35	0,13	2,58	8,94	16,8	4,37	5,62	17,2	2,40	0,85	1,79	535	163

Guarnizo

En Guarnizo la campaña de muestreo únicamente abarca los años de 2008 y 2009 por lo que tanto para la evaluación de las diferencias entre los años de muestreo como entre los periodos del año, se empleará el test de Mann-Whitney, por tratarse de datos que no siguen una distribución normal. Además, Sb, Fe y Zn quedan exentos de la comparación entre los años

de muestreo ya que únicamente fueron determinados en las muestras correspondientes al año 2009.

Inicialmente, como se puede ver en la figura 2.6 no se observa un patrón similar para todos los elementos, destacando que únicamente As, Cd, Cr y Mo presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre los años estudiados.

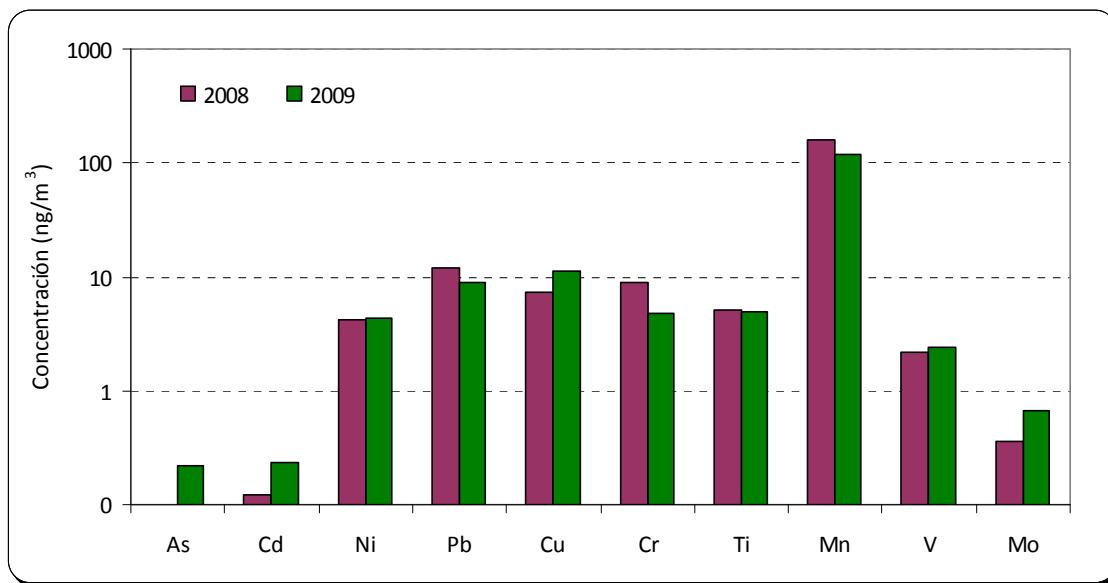


Figura 2.6. Gráfico de evolución anual en escala logarítmica de los niveles de los elementos analizados en Guarnizo (ng/m^3)

Finalmente, en la tabla 2.14 se puede ver que en 2009 los mayores niveles de los elementos estudiados se observan en el periodo frío. Esto no se cumple únicamente para el V, que presenta mayores valores en el periodo cálido siendo estas diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Tabla 2.14. Tabla comparativa de los niveles de los elementos estudiados en los periodos frío y cálido en Guarnizo (ng/m^3)

	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Ti	Mn	V	Mo	Sb	Fe	Zn
Frío 2008	0,06	0,12	4,80	17,5	7,41	7,95	5,70	120	1,65	0,42			
Cálido 2008	0,11	0,12	3,98	9,49	7,37	9,45	4,94	180	2,40	0,33			
Frío 2009	0,25	0,27	5,58	10,2	14,2	5,83	5,33	150	1,94	0,82	1,03	544	115
Cálido 2009	0,19	0,20	3,02	7,62	8,16	3,73	4,43	81,5	2,91	0,48	0,57	291	52

2.3.3. Análisis de la influencia de variables meteorológicas

Las condiciones meteorológicas juegan un papel importante a la hora de estudiar el comportamiento de los metales pesados en el material particulado atmosférico (Ragosta et al., 2002) pudiendo afectar a los procesos de emisión, transporte y deposición del aerosol (Qin y Oduyemi, 2003), como por ejemplo, el efecto lavado de la lluvia o la posibilidad de reinsertar en la atmósfera los contaminantes por la acción del viento (Ratto et al., 2010). Para evaluar la relación con las variables meteorológicas, se recurre al cálculo del coeficiente de Pearson, a través del software SPSS Statistics 21, en cada punto de muestreo entre los elementos analizados y los siguientes parámetros meteorológicos: velocidad del viento (VV), temperatura (T), humedad relativa (HR) y precipitación acumulada (PA).

Los Corrales de Buelna

A continuación, se muestra la matriz de correlación entre las concentraciones de metales y los parámetros meteorológicos en Los Corrales de Buelna, todos ellos han sido registrados en el mismo punto, la estación de calidad del aire que la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire dispone en dicho lugar.

Tabla 2.15. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados y variables meteorológicas en Los Corrales de Buelna.

	VV	T	HR	PA
As	-0,166	-0,013	0,096	-0,176
Cd	-0,149	-0,042	0,075	-0,12
Ni	-0,042	0,054	0,063	-0,014
Pb	-0,066	-0,192*	0,064	-0,119
Cu	-0,231*	-0,068	0,102	-0,181
Cr	-0,056	-0,08	0,118	-0,099
Ti	0,056	0,132	-0,098	-0,171
Mn	-0,174	-0,032	-0,127	-0,209*
V	-0,277**	0,323**	0,075	-0,335**
Mo	-0,086	-0,136	0,103	-0,158
Sb	-0,341**	0,183	-0,011	-0,296**
Fe	-0,192	0,105	-0,268*	-0,288*
Zn	-0,028	-0,067	-0,366**	-0,144

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

No se observan correlaciones elevadas, aunque de manera general se dan correlaciones negativas estadísticamente significativas entre los niveles de los elementos estudiados y la velocidad del viento (Cu, V, Sb) y la precipitación acumulada (Mn, V, Sb, Fe), es decir, las elevadas velocidades de viento ayudan a la dispersión de las sustancias contaminantes (Ragosta et al., 2008) y la precipitación puede inducir a un efecto de lavado de la atmósfera (Ragosta et al., 2002), reduciendo especialmente las emisiones procedentes de fuentes difusas (Qin y Oduyemi, 2003). En este caso particular, los metales con correlaciones negativas con la velocidad del viento y precipitación están asociados principalmente al tráfico rodado.

Barreda

En la tabla 2.16 se muestra la matriz de correlación entre las concentraciones de metales y los parámetros meteorológicos registrados en Barreda. Para ello, las muestras de

PM10 se recogieron en una estación de medida situada en Barreda mientras que los valores meteorológicos han sido aportados por otra estación de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire situada a 1km SO del primer punto de medida mencionado.

Tabla 2.16. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados y variables meteorológicas en Barreda.

	VV	T	HR	PA
As	0,021	-0,162	0,093	0,019
Cd	0,078	-0,03	-0,032	0,04
Ni	-0,046	0,081	0,063	-0,009
Pb	-0,212*	-0,091	-0,07	-0,269**
Cu	-0,335**	0,021	-0,213*	-0,331**
Cr	0,014	0,066	0,046	0,014
Ti	-0,091	0,066	-0,146	-0,213*
Mn	-0,293**	0,098	-0,075	-0,267**
V	-0,306**	0,424**	-0,061	-0,338**
Mo	-0,1	-0,273**	-0,108	-0,088
Sb	-0,278*	-0,022	-0,47**	-0,413**
Fe	-0,267*	-0,04	-0,433**	-0,433**
Zn	-0,078	-0,125	-0,033	-0,11

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

Como en el caso de Los Corrales de Buelna, de la tabla anterior no se obtienen correlaciones elevadas entre los elementos medidos en el material particulado y los parámetros meteorológicos, si bien, se siguen observando correlaciones negativas estadísticamente significativas con la velocidad del viento (Pb, Cu, Mn, V, Sb y Fe) y con la precipitación (Pb, Cu, Ti, Mn, V, Sb y Fe). Es de destacar la ausencia total de correlación entre el Cr, uno de los principales contaminantes medidos en 2008, y las variables meteorológicas, lo que podría indicar cierta cercanía entre su fuente y el punto de muestreo. Se observa también una correlación positiva significativa entre la temperatura y el V, un metal asociado a la combustión, como consecuencia de unos niveles de V más elevados en los periodos cálidos como ya se había observado en el apartado 2.3.2, por lo tanto, la combustión doméstica queda descartada como principal fuente de emisión, señalando a la combustión industrial de la zona.

Guarnizo

Finalmente, se muestra la matriz de correlación entre las concentraciones de metales y los parámetros meteorológicos en Guarnizo, todos ellos han sido recogidos en el mismo punto de muestreo, la estación de calidad del aire que la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire dispone en dicho lugar.

Tabla 2.17. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados y variables meteorológicas en Guarnizo.

	VV	T	HR	PA
As	-0,40**	0,07	-0,12	-0,42**
Cd	-0,21	-0,06	-0,31*	-0,27*
Ni	-0,36**	0,03	0,16	-0,24
Pb	-0,21	-0,10	0,01	-0,01
Cu	-0,49**	0,09	-0,13	-0,37**
Cr	0,08	-0,01	-0,07	-0,07
Ti	-0,43**	0,29*	0,11	-0,41**
Mn	0,07	-0,02	-0,08	-0,08
V	-0,43**	0,45**	0,09	-0,52**
Mo	-0,43**	-0,05	-0,22	-0,35**
Sb	-0,55**	0,26	0,12	-0,19
Fe	-0,45*	-0,10	-0,15	-0,26
Zn	-0,38*	-0,20	-0,004	-0,30

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

Como en los puntos de muestreo estudiados previamente, de la tabla anterior no se obtienen correlaciones muy elevadas entre los elementos y los parámetros meteorológicos. Sin embargo, se puede destacar el hecho de que entre todos los puntos de muestreo estudiados, los niveles de los elementos registrados en Guarnizo tienen mayor correlación negativa con la velocidad del viento (As, Ni, Cu, Ti, V, Mo, Sb, Fe y Zn), lo que puede ser debido a su situación geográfica ya que el punto de muestreo de Guarnizo está más cercano a la costa, y las brisas marinas contribuyen al efecto limpieza de la atmósfera (Bonet et al., 1988).

También se observa como el Mn, principal trazador de la actividad industrial local (existe una industria de fabricación de ferromanganeso y silicomanganeso a unos escasos 1.000 m) no presenta ningún tipo de correlación con las variables meteorológicas.

2.3.4. Análisis de la relación entre contaminantes

En el presente apartado se lleva a cabo el análisis entre los distintos contaminantes mediante dos subapartados, por una parte se evaluará la relación entre cada uno de los elementos medidos en cada punto de muestreo y, por otro lado, se analizará la posible relación de éstos con otros contaminantes mayoritarios (SO₂, NO_x, NO, CO, O₃ y PM10) medidos en las estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria a través de medidores automáticos. Para ello, se han tomado los valores diarios en los que se dispone de las concentraciones de los elementos estudiados, por lo que para los años 2008 y 2009 se han realizado medias de dos días, mientras que, para 2010, se han tomado directamente los valores diarios.

Para dicho estudio, se ha empleado la técnica de correlación bivariable del coeficiente de correlación de Pearson a través del software SPSS Statistics 21.

Los Corrales de Buelna

Se muestra en la tabla 2.18 la matriz de correlación entre los distintos elementos medidos en Los Corrales de Buelna durante el periodo de estudio.

Tabla 2.18. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados en Los Corrales de Buelna

	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Ti	Mn	V	Mo	Sb	Fe	Zn
As	1												
Cd	0,54**	1											
Ni	0,01	0,04	1										
Pb	0,34**	0,54**	0,1	1									
Cu	0,75**	0,44**	0,1	0,39**	1								
Cr	0,13	0,25*	0,004	0,31**	0,13	1							
Ti	0,40**	0,55**	0,02	0,20*	0,33**	0,18	1						
Mn	0,50**	0,60**	0,02	0,51**	0,63**	0,26**	0,50**	1					
V	0,36**	0,48**	0,08	0,17	0,32**	0,09	0,56**	0,41**	1				
Mo	0,44**	0,47**	0,03	0,45**	0,60**	0,22**	0,37**	0,66**	0,54**	1			
Sb	0,44**	0,52**	0,1	0,21	0,52**	0,04	0,19	0,27*	0,34**	0,16	1		
Fe	0,32**	0,43**	0,32**	0,68**	0,57**	0,30**	0,53**	0,76**	0,33**	0,58**	0,35**	1	
Zn	0,21	0,35**	0,14	0,60**	0,45**	0,23*	0,40**	0,78**	0,06	0,48**	0,16	0,66**	1

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

De la tabla anterior, de manera general no se obtienen correlaciones muy altas, sin embargo, se podrían destacar las relaciones As-Cu (0,75), Mn-Fe (0,76) y Mn-Zn (0,78), todas ellas estadísticamente significativas ($p < 0,01$). En este ámbito se puede detallar que Mn, Fe y Zn son elementos característicos en las emisiones de las industrias siderometalúrgicas (Hleis et al., 2013), lo que se ajusta a la actividad industrial predominante en la zona. Además, la relación Zn-Mn no sólo refleja la influencia de industrias metalúrgicas sino también del tráfico, ya que el Zn es usado en la vulcanización de los neumáticos (Bosco et al., 2005) y el Mn se puede relacionar con la abrasión de frenos de tambor (López et al., 2005).

Seguidamente, se muestra la matriz de correlación entre los elementos estudiados y otros contaminantes mayoritarios medidos en el mismo punto de muestreo.

Tabla 2.19. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados y contaminantes mayoritarios en Los Corrales de Buelna

	PM10	SO ₂	NO _x	NO	O ₃
As	0,48**	0,04	0,40**	0,50**	-0,31**
Cd	0,55**	0,25**	0,33**	0,67**	-0,32**
Ni	0,06	-0,01	0,02	0,02	-0,14
Pb	0,37**	0,13	0,39**	0,43**	-0,40**
Cu	0,50**	0,09	0,57**	0,55**	-0,41**
Cr	0,12	0,10	0,13	0,22*	-0,31**
Ti	0,53**	0,42**	0,19	0,43**	-0,31**
Mn	0,64**	0,23*	0,53**	0,59**	-0,41**
V	0,65**	0,28**	0,35**	0,41**	-0,34**
Mo	0,66**	0,35**	0,68**	0,69**	-0,53**
Sb	0,35**	-0,22	0,29**	0,18	-0,19
Fe	0,55**	0,08	0,51**	0,35**	-0,35**
Zn	0,42**	0,09	0,38**	0,30**	-0,26*

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

De la tabla 2.19, se pueden destacar las correlaciones positivas de Mn y Mo con PM10, NO_x, NO y negativas con el O₃. Los NO_x son emitidos fundamentalmente por el tráfico, y los

valores más elevados de NO y NO₂ corresponden habitualmente con los menores de ozono, por lo que el Mo parece estar ligado al tráfico rodado en los Corrales del Buelna. En el caso del Mn, al haber también otras fuentes locales de tipo industrial parece tener un origen mixto tráfico/industria.

Barreda

En la tabla 2.20 se muestra la matriz de correlación entre los distintos elementos medidos en Barreda durante el periodo de estudio.

Tabla 2.20. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados en Barreda

	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Ti	Mn	V	Mo	Sb	Fe	Zn
As	1												
Cd	0,06	1											
Ni	0,32**	0,07	1										
Pb	0,20*	0,16	0,05	1									
Cu	0,15	0,02	0,22*	0,38**	1								
Cr	0,01	-0,01	0,05	0,02	0,15	1							
Ti	0,29**	0,13	0,21*	0,29**	0,39**	0,04	1						
Mn	0,04	0,04	0,004	0,42**	0,36**	0,17	0,40**	1					
V	0,03	0,15	0,14	0,27**	0,21*	0,09	0,53**	0,34**	1				
Mo	0,26**	0,22*	0,23*	0,51**	0,49**	-0,01	0,51**	0,33**	0,28**	1			
Sb	0,23*	0,06	0,22	0,57**	0,75**	0,65**	0,51**	0,43**	0,23*	0,62**	1		
Fe	0,17	0,16	0,12	0,56**	0,82**	0,70**	0,70**	0,48**	0,33**	0,68**	0,77**	1	
Zn	0,28*	0,003	0,07	0,23*	0,37**	0,30**	0,44**	0,11	0,05	0,32**	0,38**	0,47**	1

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

De manera general, basándose en los valores de la tabla 2.20 se puede concluir que no existen correlaciones muy elevadas entre los metales analizados, sin embargo, caben destacar las relaciones Cu-Sb (0,75), Cu-Fe (0,82), Sb-Fe (0,77), Fe-Ti (0,70), Fe-Cr (0,70), Fe-Mo (0,68), Cr-Sb (0,65) y Mo-Sb (0,62), todas ellas estadísticamente significativas ($p < 0,01$). Todos los metales implicados se asocian a las emisiones de tráfico, por una parte Cu y Sb se asocian al desgaste de los frenos (López et al., 2005), mientras que el Fe puede proceder de la resuspensión del polvo de carretera (Thorpe y Harrison, 2008). El incremento del parque de vehículos, la dieselización de dicho parque y la masificación urbana ha afectado negativamente a la calidad del aire (Querol et al., 2012), lo que queda reflejado en Cantabria, donde el parque de vehículos ha ido incrementándose durante el periodo de estudio, destacando la aportación de los motores diesel que comprenden más del 65 % del total.

Tabla 2.21. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados y contaminantes mayoritarios en Barreda

	PM10	SO ₂	NO _x	NO	CO	H ₂ S
As	0,16	0,16	0,35**	0,22*	0,14	0,25**
Cd	0,37**	0,07	0,14	0,14	0,37**	0,10
Ni	0,15	0,13	0,18	0,09	0,14	0,11
Pb	0,55**	0,08	0,33**	0,42**	0,67**	0,18
Cu	0,43**	0,14	0,42**	0,59**	0,38**	0,06
Cr	-0,01	0,03	-0,03	0,01	-0,001	0,04
Ti	0,56**	0,16	0,31**	0,45**	0,24*	0,16
Mn	0,38**	-0,08	0,18	0,30**	0,34**	-0,08
V	0,50**	-0,02	-0,07	0,06	0,16	-0,07
Mo	0,69**	0,25**	0,51**	0,61**	0,61**	0,26**
Sb	0,51**	0,14	0,46**	0,55**	0,43**	0,03
Fe	0,72**	0,23*	0,55**	0,72**	0,53**	0,11
Zn	0,39**	0,56**	0,21	0,41**	0,22	0,44**

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

Como se puede ver en la tabla 2.21, se destacan las correlaciones positivas de Cu, Mo, Sb y Fe con NO_x y NO, lo que indicaría la relación de los niveles de dichos metales con las

emisiones procedentes del tráfico, ya que NO_x y NO han sido asociados a ese tipo de fuente en la zona (Moreno et al., 2009). Además, hay estudios que reconocen dichos elementos como buenos marcadores del tráfico rodado (Dongarrá et al., 2007). También es relevante la ausencia de correlación entre el Cr y el resto de contaminantes mayoritarios, igual a lo observado anteriormente entre el Cr y las variables meteorológicas, por lo que se refuerza la hipótesis de que el Cr en Barreda procede mayoritariamente de una fuente industrial local. También se observa como el Zn tiene una cierta correlación positiva con el SO_2 y el H_2S , dos contaminantes claramente ligados a dos fuentes industriales locales.

Guarnizo

La tabla 2.22 muestra la matriz de correlación entre los distintos elementos medidos en Guarnizo durante el periodo de estudio.

Tabla 2.22. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados en Guarnizo

	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Cr	Ti	Mn	V	Mo	Sb	Fe	Zn
As	1												
Cd	0,58**	1											
Ni	0,41**	0,19	1										
Pb	0,21	0,39**	0,29*	1									
Cu	0,71**	0,56**	0,50**	0,36**	1								
Cr	0,21	0,19	0,23	0,28*	0,29*	1							
Ti	0,49**	0,30*	0,34*	0,38**	0,71**	0,25	1						
Mn	0,44**	0,31*	0,25	0,26	0,41**	0,52**	0,29*	1					
V	0,61**	0,42**	0,26	0,24	0,58**	0,15	0,71**	0,26	1				
Mo	0,76**	0,69**	0,37**	0,36**	0,89**	0,28*	0,54**	0,44**	0,53**	1			
Sb	0,61**	0,25	0,75**	0,24	0,61**	0,59**	0,53**	0,36	0,35	0,48*	1		
Fe	0,74**	0,57**	0,40*	0,64**	0,82**	0,72**	0,75**	0,79**	0,48**	0,82**	0,49**	1	
Zn	0,43*	0,19	0,23	0,26	0,41*	0,32	0,39*	0,25	0,27	0,44*	0,19	0,43*	1

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

Como en los casos anteriores, la matriz de correlación entre los elementos medidos en Guarnizo no muestra correlaciones muy elevadas. Sin embargo, en este punto de muestreo caben destacar varias relaciones As-Mo (0,76), Ni-Sb (0,75), Cu-Mo (0,89), Cu-Fe (0,82), Ti-Fe (0,75), Mn-Fe (0,79), Mo-Fe (0,82), todas ellas estadísticamente significativas ($p < 0,01$). En este caso se pueden identificar varias fuentes que contribuyen a los metales destacados. Por una parte, la influencia del tráfico rodado se manifiesta a través de las correlaciones correspondientes entre As, Ni, Cu, Sb, Mo y Fe, los dos primeros están relacionados con la combustión de combustibles fósiles propiamente (Dongarrá, et al., 2007; Querol et al., 2007), mientras que Cu, Sb y Mo son considerados claros trazadores del tráfico de automóviles (Dongarrá et al., 2007) y, por último, el Fe es asociado a la resuspensión del polvo de carretera (Thorpe y Harrison, 2008). Por otro lado, el aporte de las fuentes de carácter industrial se ve reflejado en el resto de correlaciones ya que el Mn y Fe han sido identificados en trabajos previos como contaminantes emitidos por factorías siderometalúrgicas y de ferroaleaciones (Ledoux et al., 2006; Moreno et al., 2011a; Ruiz et al., 2011; Hleis et al., 2013).

Tabla 2.23. Coeficiente de Pearson entre los elementos estudiados y contaminantes mayoritarios en Guarnizo

	PM10	SO ₂	NO _x	NO	CO	O ₃
As	0,66**	0,24	0,66**	0,65**	0,34*	-0,18
Cd	0,49**	0,36**	0,54**	0,60**	0,49**	-0,08
Ni	0,31*	-0,11	0,44**	0,44**	0,22	-0,36**
Pb	0,33*	0,07	0,48**	0,34**	0,37**	-0,17
Cu	0,76**	0,09	0,85**	0,83**	0,46**	-0,36**
Cr	0,07	0,22	0,40**	0,33*	0,16	-0,24
Ti	0,72**	-0,03	0,51**	0,50**	0,26	-0,34*
Mn	0,40**	0,33*	0,42**	0,45**	0,29*	-0,28*
V	0,76**	-0,03	0,36**	0,33*	0,09	0,01
Mo	0,70**	0,27*	0,87**	0,86**	0,57**	-0,31*
Sb	0,48**	-0,06	0,55**	0,56**	0,01	-0,68**
Fe	0,74**	0,43*	0,83**	0,74**	0,51**	-0,52**
Zn	0,46*	0,35	0,54**	0,41*	0,36	-0,31

*Correlación significativa a nivel 0,05

** Correlación significativa a nivel 0,01

En la tabla 2.23 se pueden destacar las correlaciones positivas entre los elementos y PM₁₀, NO_x y NO, especialmente para el Cu, Fe y Mo, por lo que las emisiones de dichos elementos se podrían asociar con las emisiones de tráfico. En general, la significativa correlación positiva de la mayoría de los metales con los niveles de PM₁₀ indica que éstos se encuentran mayoritariamente asociados a dicho aerosol, lo que implicaría la coincidencia en las fuentes de emisión de todos ellos. En este caso también hay cierta correlación entre metales de origen mayoritariamente industrial (Mn, Zn, As, Cd, Pb) y los niveles de NO_x, ya que las industrias cercanas al punto de muestreo registran importantes emisiones de NO_x. El Fe también tendría una contribución importante de la actividad industrial local, ya que había mostrado una elevada correlación con el Mn (ver tabla 2.22).

2.4. Selección de los trazadores asociados a cada punto de muestreo

De cara al estudio exhaustivo de las fuentes de contaminación locales que más influyen en los niveles de metales en cada punto de muestreo sujeto a estudio, que se llevará a cabo en el capítulo 4, en el presente apartado se desarrolla la selección de los metales trazadores específicos de cada ubicación mediante el empleo de diagramas triangulares.

Los diagramas ternarios se pueden usar para comparar las concentraciones de elementos medidos en tres puntos de muestreo, como es el caso actual, de manera que, se representa la variación de los valores promedio anuales de la concentración de dichos elementos. Esta comparación se basa en el hecho de que hay fuentes de emisión específicas de cada emplazamiento, por lo que una concentración elevada de un trazador típico de dicha fuente explica un mayor impacto de esa fuente de emisión (Ruiz et al., 2011).

En el presente estudio, se han tomado los valores correspondientes a los años 2008 y 2009 para representar individualmente un diagrama por año (figura 2.7), por ser éstos, los años en los cuales se dispone de datos para todos los puntos de muestreo.

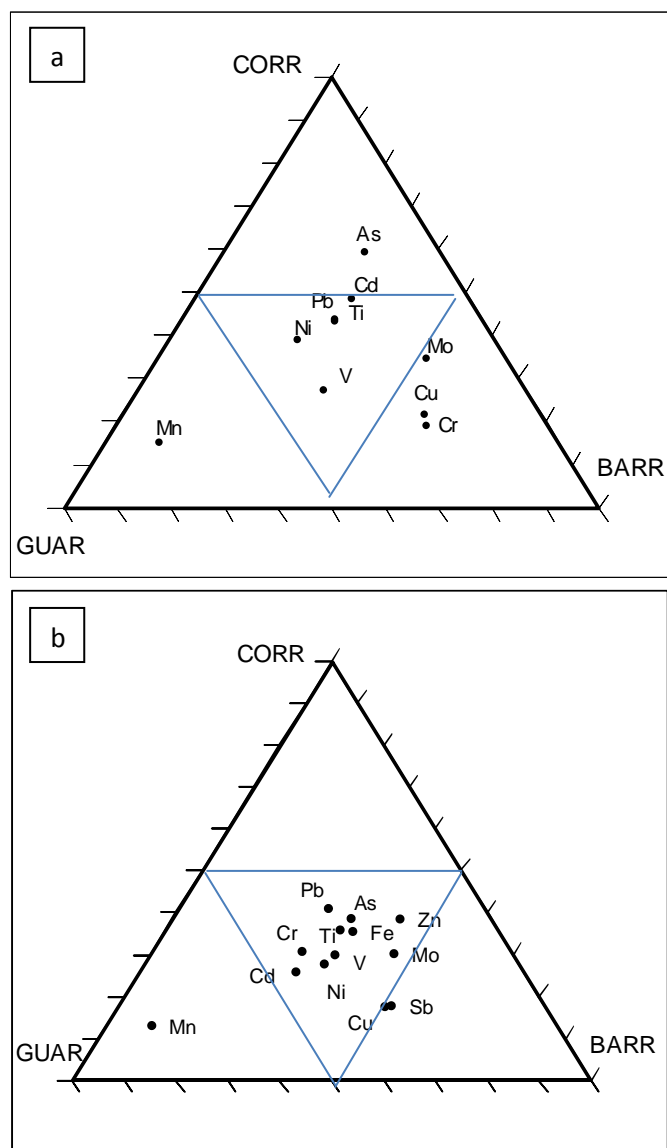


Figura 2.7. Diagramas ternarios para los elementos estudiados en los tres puntos de muestreo en los años a) 2008 y b) 2009

En la figura 2.7, se puede destacar el Mn como claro trazador de la actividad industrial que se desarrolla en el entorno de Guarnizo, principalmente industrias de ferroaleaciones y acero (Moreno et al., 2011a), mientras que el resto de ubicaciones tiene distintos trazadores para cada año estudiado. Por una parte, en Los Corrales de Buelna se podrían identificar como trazadores el Pb, Cd y As en 2008 y el Pb en 2009, por lo que a la hora de continuar con el estudio sobre el aporte de las fuentes antropogénicas de la zona, se tomará el Pb como principal trazador por ser común a los dos años. Por otro lado, en el año 2008 el Cu, Cr y Mo se identificarían como trazadores en Barreda, mientras que en 2009 serían Cu y Sb. Este hecho se podría explicar por la fuerte reducción en los niveles de Cr que se experimenta en 2009

mientras que el Cu, Sb y Mo se pueden asociar a la misma fuente, el tráfico rodado (Querol et al., 2007; Moreno et al., 2011b), con lo que en resumen, se considerarán únicamente el Cr y el Cu como los principales trazadores en Barreda por ser los elementos con concentraciones más altas.

2.5. Conclusiones

La composición química de las partículas atmosféricas, en particular la presencia de metales traza, afecta a la salud humana. Por ello, este capítulo trata de abordar un estudio preliminar sobre los niveles de elementos traza registrados en 3 puntos de muestreo afectados por la actividad industrial en Cantabria, Camargo, Torrelavega y Los Corrales de Buelna, los cuales, a su vez, disponen de un plan de mejora de la calidad del aire respecto a PM10. Posteriormente, los resultados obtenidos en el presente capítulo se emplearán en el capítulo 4 para profundizar en la identificación de las fuentes puntuales más relevantes de cada ubicación.

Para la elaboración de este trabajo se han empleado muestras de PM10 suministradas por el CIMA procedentes de una campaña de muestreo desde 2008 hasta 2010 en los tres emplazamientos mencionados, y se ha procedido a la determinación analítica de los elementos traza por nuestro grupo de trabajo. Partiendo de estos resultados, se lleva a cabo un estudio acerca de la variabilidad espacial y temporal de los niveles de los elementos estudiados, teniendo muy presente el efecto de la crisis económica sobre la actividad industrial en Cantabria que comenzó durante el periodo de estudio, lo que a su vez afecta a los niveles de contaminación (Arruti et al., 2011b).

A pesar de que las medias anuales de los metales y semimetales afectados por la legislación española, As, Cd, Ni y Pb, fueron durante todo el periodo de estudio inferiores a los

valores límite y valores objetivo anuales establecidos en el R.D. 102/2011, son destacables los elevados niveles de Mn llegando a alcanzar máximos de 514,94 y 587,19 ng/m³ en 2008 y 2009 respectivamente en Guarnizo, donde se ubica una instalación de fabricación de ferroaleaciones de manganeso. Además, a la hora de tomar como referencia otras áreas, tanto a nivel nacional como mundial, los puntos de muestreo considerados en el presente estudio se encuentran en el mismo intervalo de valores excepto para el Mn y el Zn, contaminantes que en muchas ocasiones presentan niveles más elevados en Cantabria.

El estudio de la variabilidad espacial entre las distintas áreas se ha llevado a cabo empleando dos metodologías reconocidas, comparando los coeficientes de divergencia y los coeficientes de correlación de Pearson (Wilson et al., 2005). La comparación global entre los tres puntos de muestreo realizada a través de los coeficientes de divergencia indica que existen algunas fuentes de emisión comunes entre los puntos de muestreo, principalmente de carácter urbano, como el tráfico rodado, mientras que la actividad industrial mostraría un carácter local. De manera adicional, el análisis espacial para cada metal desarrollado a través de los coeficientes de correlación de Pearson indica conclusiones similares al coeficiente de divergencia, mientras que trazadores urbanos, como Ti y Mo, presentan buenas correlaciones en los tres puntos de muestreo, otros contaminantes asociados a la actividad industrial local, como el caso del Mn en Guarnizo, no muestra correlaciones destacables con los otros dos puntos de muestreo.

El análisis de la evolución de los niveles a lo largo del periodo de estudio (2008, 2009 y 2010) muestra, en general, una disminución de los niveles en 2009, aunque no ha sido estadísticamente significativa en ninguno de los emplazamientos. También se han analizado las diferencias entre los periodos del año frío y cálido, concluyéndose que los mayores valores se registran en el periodo frío, a excepción del V y en menor medida del Ni.

En cuanto a la relación entre los niveles de los elementos estudiados y las variables meteorológicas mediante el cálculo del coeficiente de correlación de Pearson, se ha observado que existen correlaciones negativas no muy elevadas pero significativamente estadísticas entre la velocidad del viento, la temperatura, la humedad relativa y la precipitación acumulada con los niveles de los elementos analizados. Las mayores correlaciones negativas se establecen entre los elementos estudiados y la velocidad del viento y la precipitación acumulada, siendo esta relación más acusada en Guarnizo. Por otro lado, es claramente destacable la correlación positiva estadísticamente significativa que presenta el V, trazador habitual de los procesos de

combustión, con la temperatura en todos los puntos de muestreo estudiados, lo que indica que no puede estar asociado a combustión doméstica. En cambio, la falta de correlación de éste con el Cr, metal comúnmente asociado a algunos combustibles empleados en grandes instalaciones de combustión, hace pensar que el V proceda de fuentes de combustión comunes a todas las ubicaciones, mientras que el Cr provenga de una fuente específica cercana a Barreda.

Del estudio preliminar del coeficiente de correlación de Pearson entre los propios elementos medidos en cada punto de muestreo, así como, la posible relación de dichos elementos con otros contaminantes mayoritarios (SO₂, NO_x, NO, CO, O₃ y PM10) medidos en la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria, se obtienen las siguientes conclusiones para cada área de estudio:

- *Los Corrales de Buelna*: las principales relaciones se encuentran entre Mn, Fe y Zn, elementos no sólo propios de la industria metalúrgica, sino también del tráfico rodado, lo que se ve confirmado por las significativas relaciones entre Mo y los contaminantes mayoritarios PM10, NO_x y NO.

- *Barreda*: las correlaciones más destacables se establecen entre Cu, Sb y Fe, metales propios de las emisiones del tráfico rodado, lo que a su vez se confirma con la buena correlación que dichos elementos tienen con NO_x y NO. Sin embargo, el Cr, uno de los elementos que registra los niveles más altos en Barreda, no presenta relaciones importantes con ningún otro contaminante.

- *Guarnizo*: de las correlaciones encontradas en Guarnizo se pueden diferenciar dos principales fuentes de emisión. Por una parte, las relevantes relaciones entre Cu, Sb, Mo y Fe, así como las elevadas correlaciones de éstos con los contaminantes mayoritarios PM10, NO_x y NO señalan al tráfico rodado como principal fuente de emisión de estos elementos. Y, por otra parte, las correlaciones entre Fe y Mn, elementos asociados con factorías siderometalúrgicas y de ferroaleaciones, junto con la cierta relación de estos metales con el NO_x, contaminante que registra importantes emisiones procedente de la industria de la zona, indica también la influencia de la actividad industrial local en la composición del material particulado.

Por último, como etapa previa a la identificación de las principales fuentes de emisión locales de los elementos sujetos a estudio, que se abordará en el capítulo 4, se recurre a la elaboración de diagramas triangulares con la finalidad de seleccionar los trazadores específicos de cada ubicación. Partiendo de la base de que las fuentes puntuales de emisión no son del mismo tipo en los tres emplazamientos, los trazadores seleccionados para cada una de las ubicaciones son los siguientes: Pb en Los Corrales de Buelna, Cu y Cr en Barreda (Torrelavega) y Mn en Guarnizo (Camargo).

2.6. Bibliografía

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011a. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments. *Atmospheric Research* 101, 208-293.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011b. Impact of the global economic crisis on metal levels in particulate matter (PM) at an urban area in the Cantabria Region (Northern Spain). *Environmental Pollution* 159, 1129-1135.

Bonet, A., Villar, E., Díaz-Caneja, N., Gutierrez, I., Martinez, A., 1988. A comparative study of the ion composition of precipitation in two industrialized cities in Cantabria (Spain). *Environment International* 14, 229-236.

Bosco, M.L., Varrica, D., Dongarrá, G., 2005. Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environmental Research* 99, 18-30.

CIMA (Centro de Investigación de Medio Ambiente, Gobierno de Cantabria), 2010. Evaluación de la calidad del aire y analítica de metales en la fracción PM10 en el Alto Maliaño. Informe interno C-077/2008.

Dongarrà, G., Manno, E., Varrica, D., Vultaggio, M., 2007. Mass levels, crustal component and trace elements in PM10 in Palermo, Italy. *Atmospheric Environment* 41, 7977-7986.

Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, J., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., García-Orellana, I., Nava, S., 2012. Ultrafine particle and fine trace metal (As, Cd, Cu, Pb and Zn) pollution episodes induced by industrial emissions in Huelva, SW Spain. *Atmospheric Environment* 61, 507-517.

Gaudry, A., Moskura, M., Mariet, C., Ayrault, S., Denayer, F., Bernard, N., 2008. Inorganic pollution in PM10 particles collected over three French sites under various influences: rural conditions, traffic and industry. *Water Air Soil Pollution* 193, 91-106.

Hleis, D., Fernández-Olmo, I., Ledoux, F., Kfoury, A., Courcot, L., Desmonts, T., Courcot, D., 2013. Chemical profile identification of fugitive and confined particle emissions from an integrated iron and steelmaking plant. *Journal of Hazardous Materials*, 250-251, 246-255.

Howe, P.D., Malcolm, H.M., Dobson S., 2004. Manganese and its compounds: environmental aspects. Concise International Chemical Assessment Document 63. World Health Organization, Geneva.

Karanasiou, A.A., Thomaidis, N.S., Eleftheriadis, K., Siskos, P.A., 2005. Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 65, 1196-1202.

Kulkarni, P., Chellam, S., Ghurye, G., Fraser, M.P., 2003. In situ generation of hydrofluoric acid during microwave digestion of atmospheric particulate matter prior to trace element analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Engineering Science* 20, 517-531.

Kulkarni, P., Chellam, S., Flanagan, J.B., Jayanty, R.K.M., 2007. Microwave digestion-ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material. *Analytica Chimica Acta* 599, 170-176.

Ledoux, F., Laversin, H., Courcot, D., Courcot, L., Zhilinskaya, E.A., Puskaric, E., Aboukaïs, A., 2006. Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosol from anthropogenic sources. *Atmospheric Research* 82, 622-632.

López, J.M., Callén, M.S., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., de la Cruz, M.T., Mastral, A.M., 2005. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research* 99, 58-67.

Ma, H.-L. y Tanner, P.A., 2008. Determination of chromium in airborne particulate matter by inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1217-1225.

Manalis, N., Grivas, G., Protonotarios, V., Moutsatsou, A., Samara, C., Chaloulakou, A., 2005. Toxic metal content of particulate matter (PM₁₀), within the Greater Area of Athens. *Chemosphere* 60, 557-566.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791-6803.

Moreno, T., Lavín, J., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2009. Controls on hourly variations in urban background air pollutant concentrations. *Atmospheric Environment* 43, 4178-4186.

Moreno, T., Pandolfi, M., Querol, X., Lavín, J., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2011a. Manganese in the urban atmosphere: identifying anomalous concentrations and sources. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 173-183.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Pandolfi, M., Pey, J., Richard, A., Prévôt, A.S.H., Furger, M., Gibbons, W., 2011b. Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 9415-9430.

OMS (Organización Mundial de la Salud), 2000. Air guidelines for Europe. Second edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. ISBN 92 890 1358 3.

OMS (Organización Mundial de la Salud), 2006. Las guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005.

Pekney, N. y Davidson, C.I., 2005. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta* 540, 269-277.

Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment* 44, 4879-4890.

Pope III, C.A. y Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect (Review). *Journal of the Air and Waste Management Association* 56 (6) 709-742.

Qin, Y. y Oduyemi, K., 2003. Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK. *Atmospheric Environment* 37, 93-104.

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.

Querol, X., Viana, M., Moreno, T., Alastuey, A., CSIC, 2012. Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. ISBN: 978-84-00-09475-1.

Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Macchiato, M., 2002. Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP in an industrial background area of Southern Italy. *Atmospheric Environment* 36, 3071-3087.

Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Sabia, S., Trippetta, S., Macchiato, M., 2006. PM10 and heavy metal measurements in an industrial area of southern Italy. *Atmospheric Research* 81, 304-319.

Ragosta, M., Caggiano, R., Macchiato, M., Sabia, S., Trippetta, S., 2008. Trace elements in daily collected aerosol: Level characterization and source identification in a four-year study. *Atmospheric Research* 89, 206-217.

Ratto, G.E., Videla, F., Maronna, R., Flores, A., Dávila, F.P., 2010. Air pollutant transport analysis based on hourly winds in the city of La Plata and surroundings, Argentina. *Water, Air and Soil Pollution* 208, 243-257.

Roels, H.A., Bowler, R.M., Kim, Y., Claus Henn, B., Mergler, D., Hoet, P., Gocheva, V.V., Bellinger, D.C., Wright, R.O., Harris, M.G., Chang, Y., Bouchard, M.F., Riojas-Rodriguez, H., Menezes-Filho, J.A., Téllez-Rojo, M.M., 2012. Manganese exposure and cognitive deficits: A growing concern for manganese neurotoxicity. *NeuroToxicology* 33, 872-880.

Ruiz, S., Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, J.A., 2011. Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). *Procedia Environmental Sciences* 4, 76-86.

Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D., 1987. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: a review. *Journal of the Air and Waste Management Association* 37, 1267-1285.

Snyder, D.C., Schauer, J.J., Gross, D.S., Turner, J.R., 2009. Estimating the contribution of point sources to atmospheric metals using single-particle mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 43, 4033-4042.

Swami, K., Judd, C.D., Orsini, J., Yang, K.X., Husain, L., 2001. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 369, 63-70.

Thorpe, A. y Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the total environment* 400, 270-282.

Toledo, V.E., de Almeida Júnior, P.B., Quiterio, S.L., Arbilla, G., Moreira, A., Escaleira, V., Moreira, J.C., 2008. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM10 in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 139, 49-59.

Tursic, J., Radic, H., Kovacevic, M., Verber, M., 2008. Determination of selected trace elements in airborne aerosol particles using different sample preparation. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology* 59, 111-116.

Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gil, J.I., Menéndez, M., 2006. Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere* 65, 2411-2418.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hittenberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *Aerosol Science* 39, 827-849.

Wilson, J.G., Kingham, S., Pearce, J., Sturman, A.P., 2005. A review of intraurban variations in particulate air pollution: implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39, 6444-6462.

Wongphatarakul, V., Friedlander, S.K., Pinto, J.P., 1998. A comparative study of PM2.5 ambient aerosol chemical databases. *Environmental Science and Technology* 32, 3926-3934.

Yongjie, Y., Yuesi, W., Tianxue, W., Wei, L., Ya'nan, Z., Liang, L., 2009. Elemental composition of PM2.5 and PM10 at Mount Gongga in China during 2006. *Atmospheric Research* 93, 801-810.

*3. Estudio de los niveles de HAPs en
PM10 en Cantabria en zonas
afectadas por fuentes puntuales*



3.1. Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), considerados contaminantes orgánicos persistentes (COPs), son un grupo de compuestos orgánicos formados únicamente por carbono e hidrógeno constituyendo dos o más anillos aromáticos fusionados (Baek et al., 1991).

Dichos compuestos son clasificados como perjudiciales para la salud por su efecto cancerígeno y mutagénico (Cohen y Pope, 1995; OMS, 2000; Ravindra et al., 2001). La mayoría de las pruebas que demuestran el efecto cancerígeno de los HAPs en humanos están basadas en estudios llevados a cabo en trabajadores expuestos a estos compuestos durante procesos de producción de coque, refinado de petróleo o gasificación de carbón (Dabestani e Ivanov, 1999). De hecho, su efecto biológico se observa desde 1775, cuando se identificó el hollín como la causa principal de la gran incidencia de cáncer escrotal en los deshollinadores (Hart et al., 2007). A pesar de todo esto, los efectos de la mayoría de estos compuestos aún son desconocidos, siendo el benzo(a)pireno el compuesto que ha sido más estudiado, por lo que la información sobre toxicidad y existencia de HAPs se relaciona con él (OMS, 2000).

Aunque hay más de 100 compuestos de HAPs conocidos (ASTDR, 1995), la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha clasificado un número de estos compuestos como posibles cancerígenos en humanos, así como, la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) ha concretado 16 de ellos como contaminantes prioritarios (ver

tabla 3.1). Adicionalmente, a nivel legislativo, tanto en la Unión Europea, con la Directiva 2004/107/CE, como en España, con el R.D. 102/2011, únicamente se establece un valor objetivo anual para el benzo(a)pireno de 1 ng/m^3 en PM10 como indicador de riesgo cancerígeno de los HAPs, sin embargo, como criterio adicional para evaluar la contribución de dicho compuesto al aire ambiente se establece la medición de 6 compuestos más, los cuales se muestran también en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. HAPs incluidos en las distintas categorías

	US EPA Contaminantes prioritarios ^a	IARC Probable o posible cancerígeno en humanos ^a	R.D. 102/2011 Compuestos que deberán medirse como mínimo ^b
Naftaleno	*		
Acenaftileno	*		
Acenafteno	*		
Fluoreno	*		
Fenantreno	*		
Fluoranteno	*		
Antraceno	*		
Pireno	*		
Benzo(b)fluoranteno	*	*	*
Benzo(k)fluoranteno	*	*	*
Benzo(a)antraceno	*	*	*
Benzo(j)fluoranteno			*
Benzo(a)pireno	*	*	*
Criseno	*		
Benzo(ghi)perileno	*		
Indeno(123-cd)pireno	*	*	*
Dibenzo(ah)antraceno			*

^a EEA (1999)

^b MP (2011)

En el presente trabajo, el listado de los compuestos que se estudian, así como algunas de sus respectivas propiedades físicoquímicas se muestran en la figura 3.1 y la tabla 3.2.

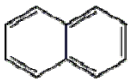
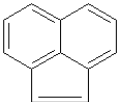
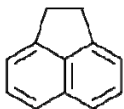
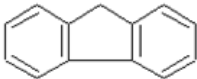
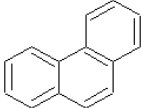
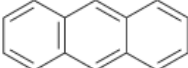
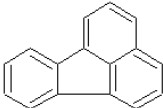
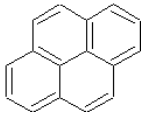
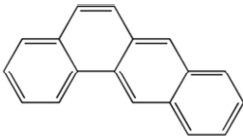
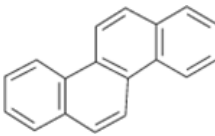
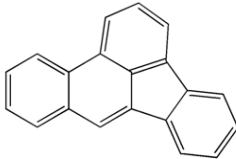
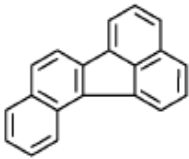
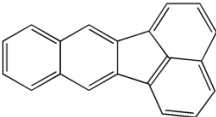

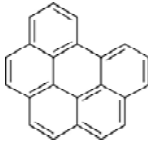
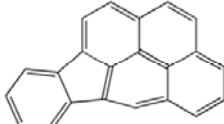
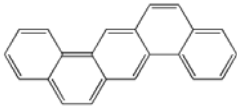
 Naftaleno $C_{10}H_8$	 Acenaftileno $C_{12}H_8$	 Acenafteno $C_{12}H_{10}$	 Fluoreno $C_{13}H_{10}$
 Fenantreno $C_{14}H_{10}$	 Antraceno $C_{14}H_{10}$	 Fluoranteno $C_{16}H_{10}$	 Pireno $C_{16}H_{10}$
 Benzo(a)antraceno $C_{18}H_{12}$	 Criseno $C_{18}H_{12}$	 Benzo(b)fluoranteno $C_{20}H_{12}$	 Benzo(j)fluoranteno $C_{20}H_{12}$
 Benzo(k)fluoranteno $C_{20}H_{12}$	 Benzo(a)pireno $C_{20}H_{12}$	 Benzo(ghi)perileno $C_{22}H_{12}$	 Indeno(123-cd)pireno $C_{22}H_{12}$
 Dibenzo(ah)antraceno $C_{24}H_{14}$			

Figura 3.1. HAPs involucrados en el presente estudio

Tabla 3.2. Propiedades fisicoquímicas de los HAPs involucrados en el presente estudio ordenados por su presión de vapor

Nombre	Abreviatura	Peso molecular (g/mol)	Punto de ebullición (°C)	Presión de vapor (kPa a 25°C)
Naftaleno ^a	NAF	128,18	218	1x10 ⁻²
Acenaftileno ^a	ACI	152,20	265-280	3,9x10 ⁻³
Acenafteno ^a	ACE	154,20	278-279	2,1x10 ⁻³
Fluoreno ^a	FL	166,23	293-295	8,7x10 ⁻⁵
Fenantreno ^a	FE	178,24	339-340	2,3x10 ⁻⁵
Antraceno ^a	ANT	178,24	340	3,6x10 ⁻⁶
Pireno ^a	PI	202,26	360-404	3,1x10 ⁻⁶
Fluoranteno ^a	FLU	202,26	375-393	6,5x10 ⁻⁷
Benzo(b)fluoranteno ^b	BbF	252,32 ^a	481	6,7x10 ⁻⁸
Benzo(k)fluoranteno ^b	BkF	252,32 ^a	480	2,1x10 ⁻⁸
Benzo(a)antraceno ^b	BaA	228,30 ^a	400	1,5x10 ⁻⁸
Benzo(j)fluoranteno ^b	BjF	252,31 ^c	480	2x10 ⁻⁹
Benzo(a)pireno ^b	BaP	252,32 ^a	496	7,3x10 ⁻¹⁰
Criseno ^b	CRI	228,30 ^a	448	5,7x10 ⁻¹⁰
Benzo(ghi)perileno ^b	BghiP	276,34 ^a	550	1,3x10 ⁻¹¹
Indeno(123-cd)pireno ^b	ID	276,34 ^a	536	1,3x10 ⁻¹¹
Dibenzo(ah)antraceno ^b	DBahA	278,35 ^a	524	1,3x10 ⁻¹¹

^a UNE 77250 (2001)

^b UNE -ISO 16362(2005)

^c Dabestani e Ivanov (1999)

Se pueden distinguir dos tipos de HAPs, por una parte, pueden ser HAPs petrogénicos, aquellos procedentes directamente del petróleo no quemado, el carbón y sus derivados (Abrajano et al., 2007), los cuales son formados a través de un proceso lento, largo y a moderadas temperaturas (Boehm y Saba, 2008), resultando principalmente compuestos de dos y tres anillos con bajas concentraciones de HAPs de alto peso molecular (Abrajano et al., 2007), cuya presencia en el aire se relaciona habitualmente con la existencia de refinerías y plantas petroquímicas (Gambaro et al., 2007). Y por otra parte, los HAPs de origen pirogénico, los cuales se forman por un proceso rápido y a elevadas temperaturas (Boehm y Saba, 2008).

La mayoría de los HAPs son el resultado de la combustión incompleta y la pirólisis de combustible fósil (Guo et al., 2003; Esen et al., 2008) y otros materiales orgánicos de origen natural, como erupciones volcánicas e incendios forestales, o debido a las actividades humanas, como la quema de madera o las centrales de generación de energía, entre otras (Dabestani e Ivanov, 1999). Sin embargo, especialmente en regiones fuertemente urbanizadas o industrializadas, la mayoría de esos compuestos son antropogénicos, procedentes de la quema de carbón y madera, combustión de gasolina y gasóleo y de procesos industriales (Tobiszewski y Namiesnik, 2012). Se ha estimado que las fuentes estacionarias contribuyen aproximadamente en un 90% al total de las emisiones de HAPs, lo que no es cierto en áreas urbanas y suburbanas donde las fuentes móviles prevalecen (Caricchia et al., 1999), siendo reconocido el tráfico como una de las fuentes más relevantes (Amodio et al., 2009), llegando a ser responsable del 35% del total de las emisiones de HAPs en áreas urbanas muy pobladas e industrializadas de Estados Unidos (Dabestani e Ivanov, 1999).

Los HAPs generalmente son emitidos durante procesos de combustión incompleta de materiales orgánicos (Callén et al., 2012) debido a la estructura del combustible, ya que algunas partículas pequeñas pueden ser liberadas desde el equipo de combustión como material inquemado (Mastral et al., 2003a).

Sin embargo, es erróneo pensar que las emisiones de HAPs procedentes de los procesos de combustión son debidas únicamente al material inquemado del combustible (Mastral et al., 2003b). Dentro del proceso de combustión la formación de los HAPs se puede clasificar en dos: pirólisis y pirosíntesis (Mastral et al., 2003a). A partir de alquenos de elevado peso molecular, presentes en los combustibles y en el material vegetal, pueden formarse compuestos aromáticos policíclicos por el proceso de pirólisis, consistente en el craqueo de compuestos orgánicos para formar moléculas más pequeñas y radicales (Manahan, 2007). Así, cuando la temperatura supera los 500°C, los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono se rompen para dar dichos radicales libres (Ravindra et al., 2008a), los cuales son altamente reactivos con un promedio de vida muy corto, por lo que tienden a hacerse más estables formando HAPs a través de reacciones de recombinación, lo que se denomina pirosíntesis (Mastral et al., 2000). Como resultado, la composición de las emisiones de HAPs depende de los procesos de formación ya que durante los procesos de baja temperatura, como la quema de madera, se forman HAPs de bajo peso molecular, mientras que en los procesos a alta

temperatura, como el uso de combustibles en motores, se emiten compuestos de elevado peso molecular (Tobiszewski y Namiesnik, 2012).

Por otra parte, existen pequeñas cantidades de algunos HAPs que resisten a las elevadas temperaturas de las condiciones pirolíticas, pero no a los ambientes oxidativos, lo que sugiere que la pirosíntesis es el mecanismo que más contribuye a las emisiones de HAPs en el caso de la combustión de carbón pulverizado y restos de neumáticos (Ravindra et al., 2008a). En este aspecto, hay trabajos que estudian algunos de los factores que afectan a la producción y destino de los HAPs derivados de la combustión, como el tipo de combustible, la cantidad de oxígeno y la temperatura (Lima et al., 2005; Mastral et al., 2000).

Durante el proceso de combustión los HAPs inicialmente son emitidos en forma gaseosa, sin embargo, los más pesados se asocian rápidamente a las partículas suspendidas por adsorción o condensación cuando la corriente gaseosa se enfría (Gutiérrez-Dabán, et al., 2005). De manera más concreta, los compuestos más volátiles, aquellos con 2 o 3 anillos aromáticos, son principalmente emitidos en fase gas mientras que los compuestos que tienen 3 o más anillos aromáticos en su estructura se encuentran asociados, generalmente, a las emisión de partículas (Mastral et al., 2003b). Además de esto, la distribución de HAPs entre el material particulado y la fase gaseosa depende del tamaño de partícula y del contenido en carbón orgánico, la concentración de material particulado en el aire y de la temperatura del aire (Tobiszewski y Namiesnik, 2012). En este punto, cabe destacar que la composición de HAPs asociados al material particulado cambia significativamente de acuerdo a su fuente de emisión (Rehwagen et al., 2005) y los HAPs cancerígenos reconocidos se encuentran mayoritariamente asociados a partículas (Caricchia et al., 1999).

Una vez en la atmósfera, ésta es la mayor vía de transporte para el movimiento y deposición de los HAPs en el medioambiente (Gambaro et al., 2004a), ya que la presión de vapor de algunos de estos compuestos hace que tengan gran movilidad (Callén et al., 2008). Debido a la persistencia en el medio y a su carácter semivolátil, los HAPs procedentes de emisiones a la atmósfera que han sido depositados en sedimentos, suelos, vegetación y agua pueden ser re-emitidos a la atmósfera (Katsoyiannis et al., 2011).

Los HAPs asociados al material particulado, una vez emitidos, se encuentran sujetos a varios procesos atmosféricos (Amodio et al., 2009) de manera que, como consecuencia, se observa variabilidad estacional en la concentración de HAPs causada por la degradación

química y fotoquímica debido a las diferencias en la intensidad de luz solar, la temperatura, la concentración de ozono y los efectos de lavado (Rehwagen et al., 2005), además de la propia variabilidad en las fuentes de emisión.

Generalmente, se puede observar variabilidad en el reparto de la concentración de HAPs entre las fases gas/partícula en el aire a lo largo del año. Por un lado, durante el invierno, las bajas temperaturas hacen que se vean favorecidas las condiciones para la condensación/adsorción de los HAPs en el material particulado que se encuentra en el aire (Ravindra et al., 2008b), especialmente de aquellos de alto peso molecular (Mastral et al., 2003a) ya que estos se encuentran asociados al material particulado en más de un 95% incluso a 25°C (Ravindra et al., 2008b). Y por otro lado, en periodos más cálidos, la presión de vapor de los HAPs se incrementa y como resultado, la volatilización desde las partículas aumenta (Mastral et al., 2003a).

Además, durante su tiempo de residencia en el medio ambiente, los HAPs pueden experimentar transformaciones químicas y fotoquímicas dando otros productos que pueden o no ser biológicamente más inertes que el compuesto original (Dabestani e Ivanov, 1999). Los hidrocarburos se oxidan en la troposfera para dar contaminantes secundarios por medio de especies oxidantes como oxígeno, radicales OH y ozono, tres especies químicas producidas en el ciclo fotolítico de los óxidos de nitrógeno, las cuales son consideradas como los oxidantes más importantes de la atmósfera (Climent et al., 1992). Las reacciones químicas de los HAPs con contaminantes atmosféricos como ozono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre, pueden transformarlos en dionas, nitro y dinitro derivados y ácidos sulfónicos respectivamente, mientras que entre los productos de la oxidación fotoquímica, más acusada durante los meses de verano por el incremento de las horas de luz al día y la intensidad solar (Mastral et al., 2003a), se encuentran quininas y fenoles (Dabestani e Ivanov, 1999).

La circulación atmosférica general provoca el transporte a larga distancia del material particulado, el cual puede contener una compleja mezcla de varias especies inorgánicas y orgánicas, entre las que se encuentran los HAPs (Ravindra et al., 2008b). Sin embargo, las fuentes locales presentan mayor influencia sobre las concentraciones urbanas que el aporte debido al transporte a larga distancia (Mantis et al., 2005), donde se encuentran las mayores concentraciones de HAPs atmosférico debido al incremento del tráfico rodado y a la escasa dispersión de los contaminantes atmosféricos (Caricchia et al., 1999).

La eliminación de los HAPs de la atmósfera puede lograrse a través de la deposición seca o húmeda de las partículas y vapores, dependiendo de las propiedades físico-químicas, el reparto gas/partícula y de los parámetros meteorológicos, pero, de manera general se puede decir que, los HAPs presentes en fase gas se disuelven en las nubes y gotas de lluvia, y el material particulado se lava de la atmósfera debido a la precipitación (Ravindra et al., 2008a).

El muestreo de HAPs, de manera general, se lleva a cabo con captadores de alto o bajo volumen, donde la fase particulada es retenida inicialmente en un filtro (Liu et al., 2007) y, tras él, la fase gaseosa pasa a través de uno o más adsorbentes como XAD-2 y/o espuma de poliuretano (Dejean et al., 2009). Posteriormente, los métodos de extracción tradicional para matrices sólidas se basan en extracción con soxhlet y ultrasonidos (Ravindra et al., 2006) para, finalmente llevar a cabo el análisis mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC/MS) o cromatografía líquida de alta resolución acoplado a un detector de fluorescencia (HPLC/FLD)(Dejean et al., 2009).

Existen publicaciones de los niveles de contaminación por HAPs en gran variedad de países alrededor del mundo pero los sistemas de muestreo, los procedimientos analíticos y los detectores empleados son muy diversos, algunos de ellos solamente tratan los niveles de HAPs en estado gaseoso (Gambaro et al., 2004b) o en el material particulado (Vera et al., 2003; Gambaro et al., 2007; Amodio et al., 2009), o en ambos (Ravindra et al., 2006; Dejean et al., 2009). Además, los resultados pueden diferir en un 40% dependiendo del sistema de muestreo y las técnicas analíticas empleadas, por lo que a la hora de sacar conclusiones de comparaciones entre resultados de diferentes estudios se puede correr el riesgo de cometer importantes errores (Mastral et al., 2000).

Dentro de los HAPs que se miden de manera habitual, el BaP se considera como un trazador del riesgo cancerígeno de los HAPs en todas las legislaciones del mundo. Entre el 20 y el 29 % de la población urbana de la Unión Europea se encuentra expuesta a concentraciones de BaP por encima del valor objetivo de $1\text{ng}/\text{m}^3$ durante el periodo 2008-2010 (EEA, 2012). A continuación, se muestra un mapa con la situación que se presenta en la Unión Europea en el año 2010 en relación a los niveles de BaP.

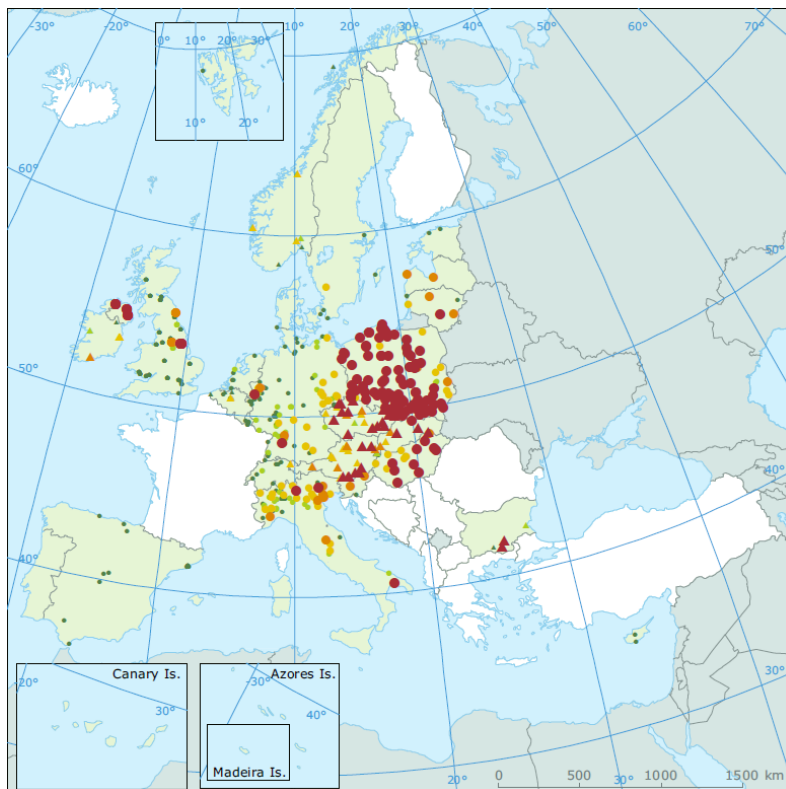


Figura 3.2. Niveles de concentración anual de BaP en los países de la Unión Europea

Fuente: EEA, 2012

Los valores que exceden el valor objetivo de 1 ng/m³ de BaP se encuentran predominantemente en el Centro y Este de Europa, siendo importante puntualizar que los valores más altos están condicionados por el hecho de que las mediciones se han realizado, no sólo en los puntos de muestreo de fondo, sino también en emplazamientos afectados por fuentes puntuales como el tráfico o la industria (EEA, 2012). Además, los niveles de BaP en aire varían desde 0,2 a 2 ng/m³ en la mayoría de los países europeos, habiendo regiones con mayores niveles, como algunas partes de Francia, Alemania, Polonia y Lituania donde se exceden los 2 ng/m³ (Ravindra et al., 2008a).

Concretamente, España es uno de los países que presenta los menores niveles de BaP de la Unión Europea, encontrándose claramente por debajo del valor objetivo marcado por la legislación. En la figura 3.3 se muestran algunos valores medios de BaP muestreados en zonas

urbanas, los cuales se encuentran, no sólo por debajo del valor objetivo, sino incluso por debajo del umbral de evaluación superior.

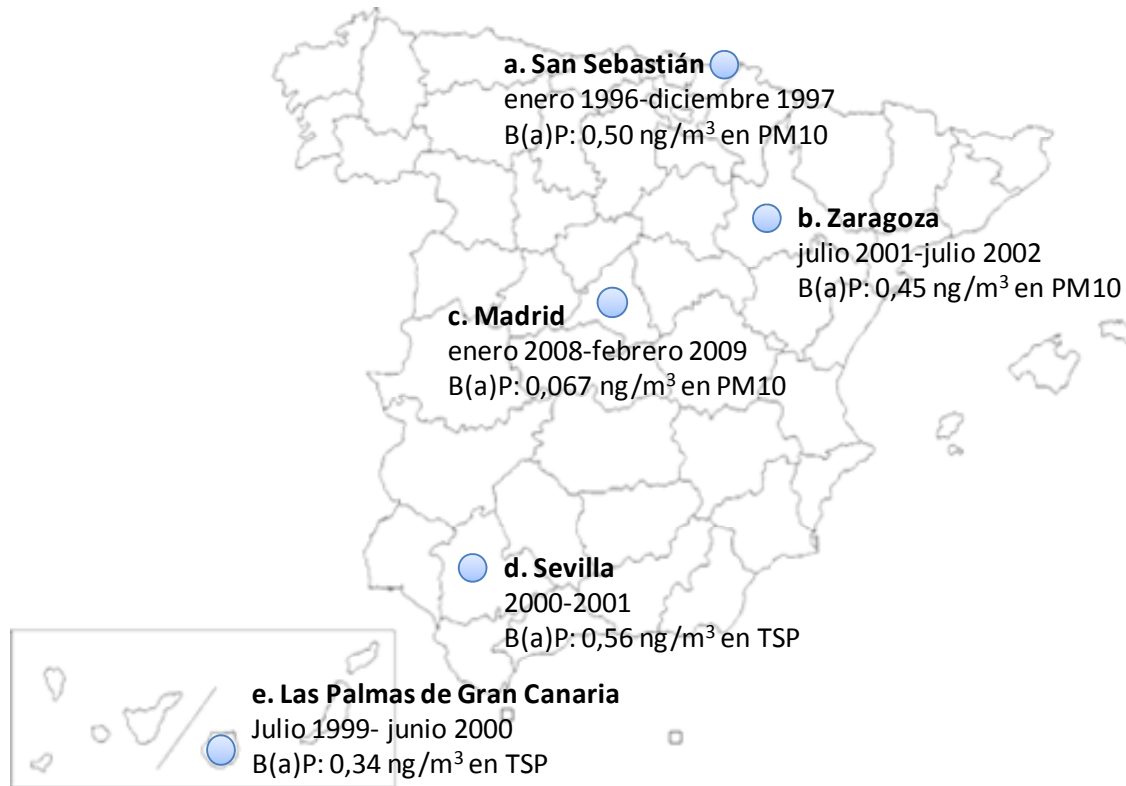


Figura 3.3. Niveles de concentración de BaP en material particulado en algunas zonas urbanas de España

Fuente: a. Barredo y Cantón, 2007; b. Callén et al., 2008; c. Barrado et al., 2013; d. Gutiérrez-Dabán et al., 2005; e. Vera et al., 2003.

Debido a que el BaP no es el único compuesto cancerígeno (Kameda et al., 2005), es interesante conocer el potencial cancerígeno del total de los HAPs, lo cual se hace a través de la suma del BaP-equivalente (BaP-eq_i) de cada compuesto (Amodio et al., 2009). Este índice trata de parametrizar el carácter cancerígeno del aerosol en relación a la fracción de HAP basándose en el potencial cancerígeno de los siguientes compuestos: BaA, BbF, BkF, BjF, ID y DBaH (Mantis et al., 2005), los cuales también son considerados como compuestos relevantes por el R.D. 102/2011. La fórmula a aplicar se muestra a continuación.

$$BaP - eq \left(ng / m^3 \right)_{total} = \sum_i BaP - eq_i = \sum_i FT_{eqi} \cdot HAP_i \quad ec.3.1$$

Donde FT_{eqi} es el factor de toxicidad equivalente para cada compuesto i , los cuales han sido propuestos en diferentes trabajos de la bibliografía (Nisbet y LaGoy, 1992; Larsen y Larsen, 1998; Mastral et al., 2003a), y HAP_i es la concentración de cada HAP. El empleo de esta fórmula permite la corrección de posibles variaciones en la concentración de BaP como consecuencia de su descomposición proporcionando una mejor estimación de la contribución al efecto cancerígeno (Mastral et al., 2003a)

Además de la consideración de la legislación relativa a HAPs, otra cuestión importante es conocer las fuentes que producen estos contaminantes y cómo se comportan en la atmósfera una vez emitidos de forma que sea posible actuar para controlarlos cuando sea necesario (Callén et al., 2008). Por ello, se han empleado métodos para la identificación de fuentes y aportes de HAPs que incluyen, entre otras, varias técnicas de modelado a partir del inventario de emisiones, métodos estadísticos multivariantes (análisis de componentes principales (PCA), factorización de la matriz positiva (PMF)), así como el uso de marcadores específicos y ratios de diagnóstico de HAPs individuales seleccionados (Dvorská et al., 2011). En general, la mayor dificultad se presenta a la hora de seleccionar la herramienta o estrategia apropiada para la identificación de las fuentes de HAPs, y adicionalmente, sólo la combinación de varios métodos lleva a su caracterización (Pies et al., 2008).

Las concentraciones de algunos compuestos marcadores y sus ratios pueden dar alguna indicación sobre el impacto de las diferentes fuentes de los compuestos del material particulado, por ejemplo, en lugares urbanos los compuestos marcadores suelen ser usados para indicar la prevalencia de motores diesel o gasolina, así como la relativa contribución del tráfico, la combustión doméstica y otras fuentes urbanas (Caricchia et al., 1999). En este aspecto, Dejean et al. (2009) identifican el FLU y PI como HAPs característicos de los gases procedentes de la combustión doméstica; BaP, BghiP y ID como marcadores de los vehículos de gasolina; y, por último, FE, FLU, PI, BaP, BghiP y ID como los 6 compuestos característicos de las emisiones de los tubos de escape de vehículos.

Los ratios de HAPs individuales en el material particulado se emplean frecuentemente como herramienta de diagnóstico para distinguir entre distintas fuentes de emisión (Esen et al., 2008; Contini et al., 2011), como es el caso de la discriminación entre fuentes de emisión pirogénicas y petrogénicas donde se estudian simultáneamente los ratios entre isómeros con los mismos pesos moleculares, como el FE y el ANT (peso molecular 178) y el FLU y el PI (peso molecular 202) (Gambaro et al., 2007). La diferencia en la reactividad química, la volatilidad y

la solubilidad de los HAPs puede introducir errores (Ravindra et al., 2008a), por lo que para su minimización, la mayoría de los ratios emplean pares de HAPs con similar masa molecular y propiedades fisicoquímicas (Tobiszewski y Namiesnik, 2012). En este sentido, se adopta la hipótesis de que los pares químicos se diluyen en un grado similar y que los ratios permanecen constantes en el camino desde la fuente hasta el receptor aunque, en muchos casos, se ha probado que dicha afirmación no es correcta (Galarneau, 2008; Amodio et al., 2009). Además, los ratios de HAPs son descritos mayoritariamente para muestras dominadas por una sola fuente de emisión, a pesar de que la mayoría de las muestras medioambientales contienen HAPs procedentes de diversidad de fuentes, ninguna de las cuales muestra predominancia (Rehwagen et al., 2005). Asimismo, los ratios pueden estar alterados debido a la reactividad de algunas especies de HAPs con otras especies atmosféricas como NO_x y O_3 (Mantis et al., 2005). La existencia de las limitaciones mencionadas hace que dichos ratios deban emplearse con precaución debido a la dificultad de discriminar entre las diferentes fuentes a la hora de sacar unas conclusiones válidas de los ratios de diagnóstico de muestras recogidas en diferentes receptores (Galarneau, 2008).

A pesar de que muchos trabajos únicamente emplean los ratios de diagnóstico para la identificación de las fuentes de aporte de HAPs (Rehwagen et al., 2005; Pies et al., 2008; Amodio et al., 2009), en la mayor parte de los estudios, se emplea PCA para aumentar la precisión en la identificación de las fuentes de emisión (Ravindra et al., 2008b), de manera adicional al uso de los ratios (Guo et al., 2003; Ravindra et al., 2006; Gambaro et al., 2007). El modelo de receptor PCA es comúnmente utilizado como una herramienta de exploración para identificar las fuentes más relevantes de las emisiones de contaminantes atmosféricos y para seleccionar los trazadores de las fuentes estadísticamente independientes (Guo et al., 2003). La principal función de dicha herramienta consiste en reducir el número de variables agrupándolas según sus características en factores, los cuales pueden interpretarse como fuentes de emisión o interacciones químicas (Ravindra et al., 2008a).

Cuando se trabaja con modelos de receptor basados en análisis de factores estadísticos, PCA y PMF entre otros, deben tomarse numerosas decisiones de procedimiento cuando se ejecuta, ya que los resultados pueden ser sensibles a estas decisiones, en particular, estos análisis están limitados por la exactitud, la precisión y el rango de especies medidas en el punto de muestreo (Callén et al., 2012). Además, a pesar de que un gran conjunto de datos se puede obtener durante un programa de toma de muestras a largo plazo y que estos modelos no requieren un número mínimo de muestras concreto, sí que es deseable en empleo de

muestras con elevada resolución temporal, algo que es posible cuando los niveles de los HAPs determinados son relativamente elevados, así como el análisis individualizado de las mismas (Chan et al., 2011), lo que imposibilita la aplicación de estos modelos al presente estudio, debido fundamentalmente a los bajos niveles detectados que ha obligado a agrupar filtros de diferentes muestreos, tal como se verá en el apartado 3.2.

3.2. Metodología experimental

3.2.1. Introducción

Debido a su potencial efecto adverso sobre la salud humana, la caracterización de HAPs en diferentes matrices medioambientales como aire, agua o sedimentos, ha cobrado especial importancia. Concretamente, para la evaluación de la calidad del aire es frecuente la medida de HAPs, cuyas muestras requieren procedimientos analíticos complicados debido a la mezcla compleja de compuestos presentes en las muestras medioambientales (Poster et al., 2006).

El punto más crítico en la evaluación de HAPs en muestras de aire es la elección de la estrategia de muestreo (Peltonen y Kuljukka, 1995). En primer lugar, el muestreo de HAPs de manera general se lleva a cabo con captadores de alto o bajo volumen (Liu et al., 2007) pero hay que tener en consideración que, generalmente, hay localizaciones donde la concentración de estos compuestos en el aire es relativamente baja, por lo que se requerirían grandes cantidades de aire muestreadas (Pandey et al., 2011). En ambos tipos de captadores, la fase particulada es inicialmente retenida por un filtro y la fase gaseosa es atrapada en un sólido adsorbente localizado tras el filtro (Ravindra et al., 2008a) como se muestra en la figura 3.4. Sin entrar en detalle, los sistemas de colección de HAPs más extendidos consisten en filtros de fibra de vidrio o fibra de cuarzo para el material particulado, seguido de uno o más materiales

adsorbentes para la fase gas, que pueden ser espuma de poliuretano (PUF), resinas orgánicas (Tenax, XAD-2) o una combinación de PUF-resina (Possanzini et al., 2004; Pandey et al., 2011) cuya elección es determinada por varios factores como la eficacia de retención, el volumen de saturación, la estabilidad química durante el muestreo, el almacenamiento y la extracción, bajos niveles de blancos de laboratorio, baja afinidad por el vapor de agua y alta y fácil recuperación de los HAPs adsorbidos (Peltonen y Kuljukka, 1995; Liu et al., 2007), donde destacan PUF y XAD-2 como los más usados debido a su bajo coste y manejabilidad (Liu et al., 2007).

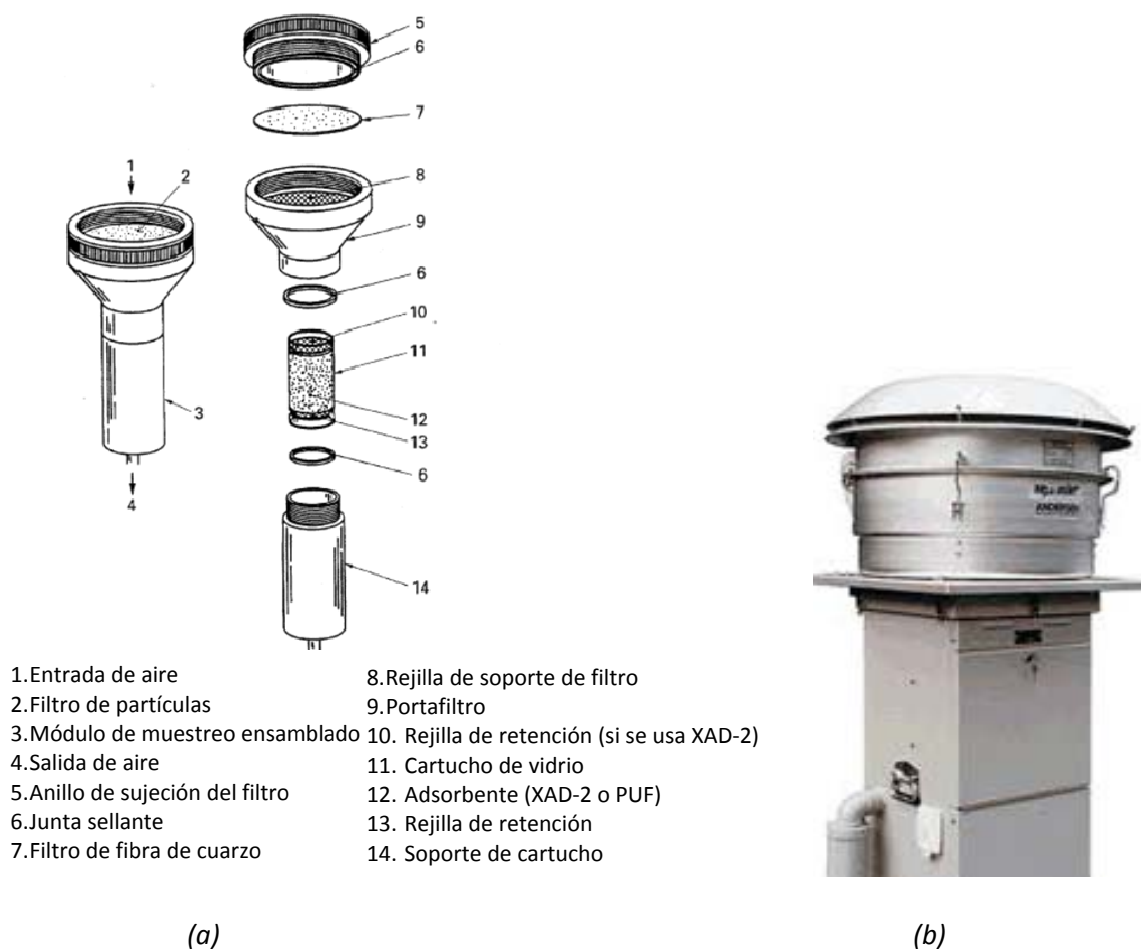


Figura 3.4. Captador de HAPs en gas y partículas (a) módulo de muestreo; (b) captador de alto volumen

Fuente: UNE 77250, 2001

Sin embargo, este proceso de muestreo se puede ver alterado por varias situaciones que llevan a la subestimación o sobrestimación de las concentraciones de HAPs. Por una parte, la distribución de HAPs entre la fase gas y las partículas se puede ver significativamente alterada respecto al reparto real presente en la troposfera debido a la adsorción de los

compuestos arrastrados por la corriente gaseosa en las partículas ya recolectadas o en el mismo material del filtro (Possanzini et al., 2004). Por otro lado, la volatilización de los HAPs asociados al material particulado recogido en los filtros presenta una pérdida considerable, especialmente de los HAPs con menos de 5 anillos, representando dicha pérdida entre un 25% para el BghiP hasta un 85% para el BkF, detallando que las pérdidas de BaP serían del orden del 45% (Peltonen y Kuljukka, 1995). Estas situaciones hacen que se considere prudente limitar la duración del periodo de muestreo (Pandey et al., 2011), ya que las pérdidas desde las partículas del filtro varían inversamente con la duración del muestreo (Possanzini et al., 2004).

Al mismo tiempo, una vez que el material particulado es retenido en el filtro se vuelve mucho más susceptible a la degradación por compuestos oxidantes, particularmente ozono y NO_2 , presentes en la corriente de aire muestreado, que puede resultar en una conversión mayor al 50% de los HAPs recogidos (Pandey et al., 2011). Una solución para esta problemática ha sido el desarrollo de sistemas de muestreo denuder situados antes del filtro que retiene la fase particulada (Possanzini et al., 2004). Concretamente, es extendido el uso del denuder de ozono que consiste en un cartucho integrado por un catalizador que elimina selectivamente el ozono del flujo de aire muestreado antes de que entre en contacto con la superficie del filtro (UNE 15549, 2008). Pero no sólo el ozono es problemático, otros oxidantes atmosféricos como NO_2 , NO_3 y OH también pueden jugar un papel importante en la degradación química de los HAPs, por lo que existen diferentes catalizadores en función del propósito del denuder, como por ejemplo, el carbón activado, capaz de eliminar ozono, NO_2 , y otros gases traza reactivos similares con una eficiencia mayor al 90% (Schauer et al., 2003).

Una vez que ya se dispone de la muestra, la metodología para la determinación de la concentración de HAPs se puede dividir entre el pretratamiento de la muestra y el método analítico. La matriz de las muestras de aire recogidas es complicada y la concentración de HAPs muy baja por lo que el pretratamiento de las muestras, consistente en la extracción con disolvente, concentración y purificación, es un paso muy importante para su determinación (Peltonen y Kuljukka, 1995; Liu et al., 2007). Una vez completado el muestreo, los materiales adsorbentes y los filtros son tratados de manera individual o conjunta con un amplio rango de disolventes orgánicos (hexano, diclorometano, acetona, etc.) empleados por separado o como mezcla para la extracción de los HAPs (Pandey et al., 2011). Los métodos de extracción de HAPs incluyen la extracción en soxhlet, extracción por ultrasonidos, extracción con fluidos supercríticos, extracción asistida con microondas y extracción acelerada con disolvente, siendo los dos primeros los más usados (Liu et al., 2007). Sin embargo, los métodos habituales suelen

requerir grandes cantidades de disolventes y tiempo (Peltonen y Kuljukka, 1995), por lo que métodos como la extracción con fluidos supercríticos y la extracción asistida con microondas han adquirido considerable atención ya que requieren menos tiempo y disolvente (Peltonen y Kuljukka, 1995; Piñeiro-Iglesias et al., 2000), además, se han hecho muchos esfuerzos en el desarrollo de procedimientos alternativos enfocados a métodos sin empleo de disolvente como la desorción térmica (Pandey et al., 2011). Finalmente, cabe destacar que los ratios de recuperación de HAPs dependen tanto de la técnica de extracción como del compuesto sujeto a estudio pero, de manera general, los compuestos de bajo peso molecular con relativamente alta volatilidad tienden a mostrar las menores recuperaciones en ambas fases, tanto gas como partículas (Pandey et al., 2011).

En relación a la identificación y cuantificación de los compuestos, los puntos clave son la neutralidad, polaridad, hidrofobicidad y estabilidad química, propiedades que influyen en la elección de los dispositivos de separación entre técnicas de cromatografía de gases, líquida o iónica y de los sistemas de detección asociados (Cecinato et al., 2012). Además, las fases móviles, la temperatura cromatográfica y las columnas analíticas son críticos para el éxito en la separación de los HAPs, de manera que se evite en la medida de lo posible la co-elución y superposición de los picos cromatográficos de los compuestos similares, como puede ocurrir con el BaA y el CRI (Lien et al., 2007). Un gran número de técnicas se han desarrollado para la determinación de HAPs pero la cromatografía de gases (GC) y cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) son los métodos analíticos más usados (Liu et al., 2007) y sus detectores asociados más comunes son la espectrometría de masas (MS) y la ionización de llama (FID) para GC y, ultravioleta (UV) y fluorescencia (FL) para HPLC (Peltonen y Kuljukka, 1995). Sin embargo, entre la bibliografía no se encuentra una hegemonía clara de una de las técnicas cromatográficas en concreto ya que hay estudios que se decantan por el empleo de la cromatografía de líquidos (Marvin et al., 1999; Pérez y Barceló, 2001; Moriwaki et al., 2004), mientras que otros prefieren la cromatografía de gases (Possanzini et al., 2004; Poster et al., 2006; Pandey et al., 2011). Por una parte, el uso de la cromatografía líquida (LC) tiene ventajas sobre la de gases (GC) en el aspecto de que requiere menos purificación previa de las muestras (Peltonen y Kuljukka, 1995; Pérez y Barceló, 2001), se analizan con mayor facilidad los compuestos térmicamente inestables (Pérez y Barceló, 2001) y no requiere tener en consideración la volatilidad y el peso molecular de los compuestos (Liu et al., 2007), pero, en otras ocasiones, la preferencia del GC sobre otros sistemas ha sido justificada por su buena selectividad, resolución y sensibilidad (Pandey et al., 2011).

El proceso para la determinación de HAPs se encuentra en continuo avance tanto para conseguir mejores resultados en la determinación de HAPs, como para realizar una caracterización más exhaustiva de la composición del material particulado y así, obtener la máxima información posible y llevar a cabo estudios sobre el aporte de fuentes de emisión (Piñeiro-Iglesias et al., 2003). Por una parte, Lien et al. (2007) proponen el empleo del tandem LC/MS/MS como alternativa a la GC para el análisis cualitativo y cuantitativo de los HAPs con alto peso molecular, ya que se trata de un proceso mucho más sensible y selectivo que una sola etapa de MS, mientras que hay otros trabajos que recurren a la integración de diferentes interfaces comerciales al equipo de cromatografía, como por ejemplo, la ionización química a presión atmosférica (APCI) (Pérez y Barceló, 2001) o la fotoionización a presión atmosférica (APPI) para una determinación más efectiva de compuestos no polares (Lien et al., 2007). Por otra parte, la determinación simultánea del material particulado lleva a simplificar la manipulación de las muestras así como el tiempo de operación, el consumo de disolventes y productos químicos y consecuentemente, los costes del análisis (Prieto-Blanco et al., 2010) y contempla la posibilidad de ampliar el rango de HAPs a determinar, como propone Wise et al. (1986) con el uso de la cromatografía multidimensional (GC, LC y GC/MS), analizar otros compuestos orgánicos, como compuestos carbonílicos, que estudian Prieto-Blanco et al. (2010) con el empleo de varios detectores en serie, u otro tipo de contaminantes, como metales pesados que Piñeiro-Iglesias et al. (2003) determinan de la misma porción de filtro que los HAPs.

Basándose en la legislación española, que es la que establece el valor objetivo que se debe cumplir respecto a los niveles de HAPs en PM₁₀, el R.D. 812/2007 establecía que, a falta de un método normalizado por el CEN para el benzo(a)pireno y otros hidrocarburos aromáticos policíclicos, se podían utilizar métodos normalizados nacionales o métodos ISO tales como la Norma UNE 77250:2001 (equivalente a la Norma ISO 12884), y la Norma UNE 16362:2005 (equivalente a la Norma ISO 16362:2005). Posteriormente, se implanta el R.D. 102/2011 donde, en el anexo VII, se presenta que el método de referencia para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente es el que describe la norma UNE-EN 15549:2008. Entre ambas normas se presentan algunas diferencias, como se puede observar en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Tabla comparativa entre las Normas UNE vigentes para la medida de HAPs

Fuente: UNE 77250, 2001; UNE 16362, 2005; UNE-EN 15549, 2008

Norma	HAPs	Muestra	Extracción	Concentración	Purificación	Análisis	Límites de detección para Bap
UNE 77250:2001	Los 16 establecidos como contaminantes prioritarios por la EPA	Fase gaseosa recogido en PUF/XAD-2 y fase sólida en filtro de micro cuarzo	Soxhlet	<ul style="list-style-type: none"> • Aparato Kuderna-Danish • Rotavapor • Corriente de nitrógeno purificado 	Si fuese necesario columna cromatográfica de gel de sílice	GC/MS	<0,32 ng/m ³ para un volumen de aire muestreado de 55,2 m ³
UNE-ISO 16362:2005	todos	PM10 en filtros de fibra de vidrio o fibra de cuarzo	<ul style="list-style-type: none"> • Soxhlet • Baño de ultrasonidos • Baño de ultrasonidos seguido de centrifugación • Extracción acelerada con disolvente 	Corriente de nitrógeno	Si fuese necesario, emplear cromatografía en columna de gel de sílice	HPLC/FLD/DAD	FLD: 0,0072 ng/m ³ DAD: 0,18 ng/m ³ Para un volumen de aire muestreado de 55,2 m ³
UNE-EN 15549-2008	Bap	PM10 en filtros de fibra de vidrio o fibra de cuarzo	<ul style="list-style-type: none"> • Por reflujo • Soxhlet • Extracción acelerada con disolvente • Extracción ultrasónica • Microondas 	Corriente de nitrógeno	Si fuese necesario, emplear cromatografía en columna de gel de sílice de alto grado de pureza o gel de sílice recubierto de cianopropilsilano	<ul style="list-style-type: none"> • HPLC/FLD • GC/MS 	Debe ser inferior a 0,04 ng/m ³

A la vista del resumen mostrado en la tabla 3.3, se puede concluir que mientras que existe un amplio rango de posibilidades para llevar a cabo la extracción de los HAPs del material particulado, las técnicas analíticas por excelencia para su determinación son HPLC/FLD y GC/MS. En base a la disponibilidad de equipos en el grupo de trabajo donde se desarrolla el presente trabajo, los equipos empleados son el soxhlet y el GC/MS.

3.2.2. Desarrollo de procedimientos de determinación de HAPs en PM10

El procedimiento de análisis empleado para la determinación de HAPs en material particulado en este trabajo se basa en el procedimiento de patrón sucedáneo propuesto por la norma UNE-EN 15549:2008, por ser la que establece el R.D. 102/2011 como método de referencia. Cabe reseñar que el procedimiento de trabajo y posteriores cálculos se explican en base al análisis del BaP; sin embargo, el método es aplicable al resto de HAPs sujetos a estudio.

El análisis se puede dividir en dos partes, el pretratamiento de la muestra y el posterior análisis.

3.2.2.1. Pretratamiento

Esta primera etapa tiene como objetivo la transferencia de los HAPs del material sólido a la muestra líquida que se analizará posteriormente. Para ello, los pasos a seguir consisten en la extracción mediante soxhlet y concentración, purificación y posterior concentración de la muestra líquida.

La extracción se lleva a cabo en un equipo de extracción automático Soxtherm de Gerhardt. Se introduce el filtro de PM10 en unos dedales de celulosa que se acoplan a los vasos de extracción y se dopa con 10 µL de patrón sucedáneo de benzo(a)pireno-d12 (BaP-d12) de 10 ng/µL de Accustandard de manera que, al final del proceso, se utilizará para evaluar la recuperación de los HAPs tras todo el procedimiento experimental. A continuación, se añaden 150 ml de la mezcla de disolventes n-hexano (Hx) y diclorometano (DCM), ambos de grado Pestinorm, en proporción 1:1 y se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones, siempre protegiendo la muestra de la luz:

Evaporación a reflujo total: 2h.

Evaporación del extractante: 5 intervalos de 3,5min.

Extracción: 3h.

Tiempo total de operación: 5h 17min.

Una vez terminada la extracción se añade a la muestra líquida una cucharada de sulfato de sodio anhidro para eliminar posibles trazas de agua. Seguidamente, se filtra la muestra con filtros de jeringa de 0,45 µm de PTFE y se procede a concentrar la muestra en un evaporador/concentrador mediante corriente de nitrógeno en baño de agua modelo Evaporador Zymark Turbo Vap LV, con una temperatura del baño de agua de 20-22°C y una presión del N₂ de 2-3 psi hasta que el volumen final de la muestra sea de aproximadamente 2-3 ml.

Acto seguido, se lleva a cabo la purificación (clean-up) en un equipo automático con columnas de 10 g de sílica desactivada al 10% modelo Power Prep de FMS bajo las condiciones que se especifican en la siguiente tabla, de donde finalmente se obtiene un volumen de muestra de 30 ml de Hx:DCM en proporción 60:40.

Tabla 3.4. Programa para la purificación de la muestra líquida de HAPs en el equipo Power Prep

Paso	Caudal (ml/min)	Volumen (ml)	Disolvente utilizado	Comentario
1	10	20	Hx	Test de fugas en la columna de sílica.
2	10	10	Hx	By-pass para comprobar el correcto funcionamiento del equipo.
3	10	40	Hx	Acondicionamiento de la columna de sílica con hexano.
4	5	7		Adición de la muestra a la columna de sílica.
5	10	25	Hx	Paso de hexano por la columna. Extracción de compuestos tipo PCB.
6	10	12	Hx:DCM	Cambio de disolvente utilizado por el equipo de Hx a DCM:Hx
7	5	30	Hx:DCM	Paso de DCM:Hx por la columna. Extracción de los HAPs.

La muestra purificada se concentra nuevamente mediante el Evaporador Zymark Turbo Vap LV en las mismas condiciones mencionadas anteriormente con la finalidad de obtener un volumen final de muestra menor a 100 µl. En este paso es muy importante no llevar hasta la sequedad a la muestra, pues puede afectar a la recuperación de los HAPs, especialmente a los más volátiles. Se añaden 100 µl de hexano a la muestra, se agita vigorosamente con un agitador modelo Vortex 2x³ de Velp Scientifica y se lleva a un vial de máxima recuperación donde se añaden 10 µl de patrón interno benzo(a)antraceno-d12 (BaA-d12) de 10 ng/µl de Accustandard para evaluar la recuperación de los HAPs una vez que pasen por la columna cromatográfica.

3.2.2.2. Análisis

Esta segunda etapa tiene como objetivo la determinación cuantitativa de la masa de los HAPs sujetos a estudio mediante un cromatógrafo de gases con detector de masas (GC/MS) modelo 6890N y 5975B de Agilent.

Para ello, se pone en marcha y se optimizan los parámetros del equipo GC/MS, para a continuación cargar el método de medida cuyas condiciones se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 3.5. Resumen de las condiciones de análisis de HAPs en el GC/MS

Columna	HP-5MS 19091s-433 5% fenil metil siloxano 30m x 250mm x 0,25µm
Inyector	Modo splitless Temperatura: 290°C
Horno	El programa de temperaturas fue el siguiente: T ₀ =60°C, t ₀ =1 min, rampa= 12 °C/min hasta T ₁ = 200°C T ₁ = 200°C, t ₁ =5 min., rampa= 5 °C/min hasta T ₂ =310°C, t ₂ = 36,67 min
Caudal He	1,5 ml/min
Detector	Temperatura: 310°C

Inicialmente, se analiza por triplicado el patrón de calibrado que consiste en una disolución de 5 ppm de los HAPs sujetos a estudio y 1 ppm de los patrones deuterados (BaP-d12 y BaA-d12) preparada a partir del patrón PAH Solution Mix de AccuStandard de 0,2 mg/ml

en CH₂Cl₂:MeOH (1:1) con los 16 HAPs prioritarios de la EPA, el patrón de AccuStandard de 50 µg/ml de benzo(j)fluoranteno en tolueno, y los patrones de BaP-d12 y BaA-d12 mencionados anteriormente para calcular del factor respuesta. Finalmente, se analizan las muestras preparadas.

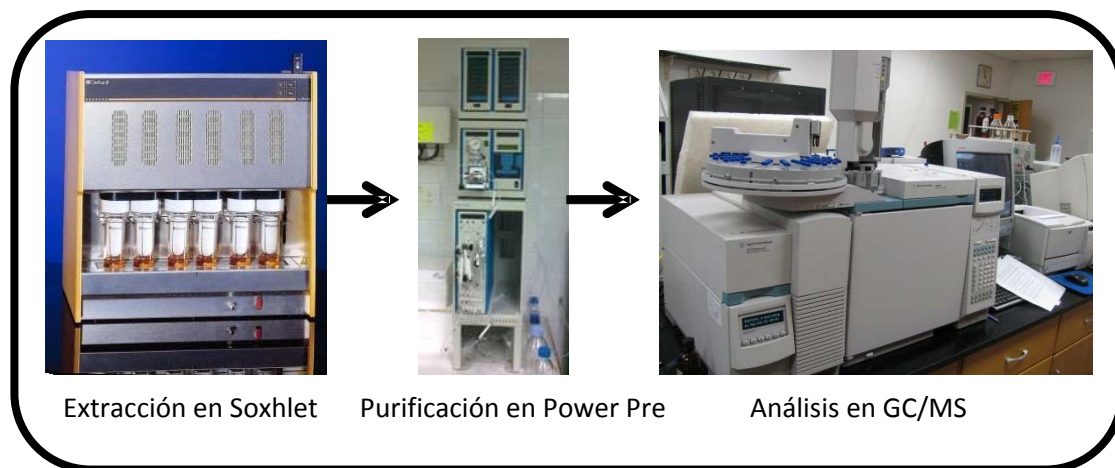


Figura 3.5. Resumen de la metodología analítica de metales pesados

3.2.2.3. Cálculos

Una vez realizado el procedimiento analítico se determina la masa de los HAPs en el filtro mediante las siguientes ecuaciones basadas en la norma UNE-EN 1554:2008 (ejemplo para el BaP):

El primer paso es el cálculo del factor respuesta para el BaP en los patrones de calibrado.

$$f_{BaP} = \frac{A_{IS} \cdot m_{ic}}{A_{ic} \cdot m_{IS}} \quad \text{ec.3.2}$$

Donde:

f_{BaP} es el factor respuesta del BaP

A_{IS} es el área del pico cromatográfico del patrón interno, BaA-d12

A_{ic} es el área del pico cromatográfico del BaP del patrón de calibración

m_{ic} es la masa de BaP del patrón de calibración, en ng

m_{IS} es la masa de del patrón interno, BaA-d12, en ng

Se obtendrá un f_{BaP} de cada medida del patrón de calibrado por lo que se realizará la media aritmética de las tres medidas realizadas para obtener el f_{BaP} resultante. Seguidamente, la determinación cuantitativa del BaP en la muestra se realiza por el método del patrón sucedáneo.

$$m_i = \frac{f_{BaP} \cdot A_i \cdot m_{ISm}}{A_{ISm}} \quad \text{ec.3.3}$$

Donde:

m_i es la masa del BaP en la muestra, en ng

m_{ISm} es la masa del patrón interno, BaP-d12, en la muestra analizada, en ng

A_{ISm} es el área del pico cromatográfico del patrón interno, BaP-d12, en la muestra

A_i es el área del pico cromatográfico del BaP en la muestra

Finalmente, para el cálculo de la concentración en el aire del BaP se utiliza la ecuación 3.4.

$$C_i = \frac{m_i}{V_t} \quad \text{ec.3.4}$$

Donde:

C_i es la concentración de BaP en el material particulado muestreado, en ng/m³

V_t es el volumen de aire nominal que ha atravesado el filtro, en m³

3.2.2.4. Control de calidad

La norma UNE-EN 15549:2008 establece dos tipos de procedimientos para la verificación de la eficacia de recuperación en función del método de análisis que se lleve a cabo, la fortificación de filtros blanco de laboratorio si se emplea el método de patrón externo o interno, o material de referencia certificado si se recurre al método de patrón sucedáneo. En el presente trabajo se ha empleado el método del patrón sucedáneo, es decir, una cantidad conocida de un patrón sucedáneo de concentración conocida se usa para fortificar los filtros

de muestra antes de la extracción de manera que su recuperación no debe ser inferior al 50%, de lo contrario, la muestra deberá descartarse, asimismo, si la recuperación del sucedáneo es inferior al 70% constantemente indica problemas con el procedimiento de preparación de muestras. Adicionalmente, la norma establece que se debe verificar la eficiencia de la recuperación del método para BaP empleando material de referencia certificado cuyos valores de recuperación deberán estar entre 80% y 120%, según la siguiente ecuación.

$$R_{ra} = \frac{x_a}{x_{ca}} \cdot 100 \quad \text{ec.3.5}$$

Donde:

R_{ra} es la recuperación del BaP, en %

x_a es la masa del BaP encontrada en el análisis del material de referencia, en ng

x_{ca} es la masa certificada del material de referencia para el BaP, en ng

En el presente estudio se estudió la recuperación de BaP empleando el material de referencia SRM 1649b, polvo urbano, cuya recuperación promedio del análisis de 7 réplicas fue del 78%.

Adicionalmente, la norma también establece que el límite de detección para el BaP debe ser inferior a 0,04 ng/m³. Su cálculo se realiza mediante la desviación típica y la t de Student, ecuaciones 3.6 y 3.7.

$$S_{LBa} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{m}_{La} - m_{La})^2}{n-1}} \quad \text{ec.3.6}$$

Donde:

S_{LBa} es la desviación típica de los blancos de filtro del laboratorio del BaP, en ng

m_{La} es la masa de BaP, en ng

\bar{m}_{La} es el valor medio del blanco de filtro de laboratorio, en ng

n es el número de blancos de filtro de laboratorio analizados

$$DL_{Ma} = S_{LBa} \times t_{f=n-1, P=0,95} \quad \text{ec.3.7}$$

Donde:

DL_{Ma} es el límite de detección del método para el BaP, en ng

$t_{f=n-1, P=0.95}$ es el factor de Student para n mediciones y $P=0,95$

Para calcular el límite de detección del método expresado como concentración se aplica la ecuación 3.8.

$$DL_{Mca} = \frac{DL_{Ma}}{V} \quad \text{ec.3.8}$$

Donde:

DL_{Mca} es el límite de detección del método para el BaP por unidad de volumen de aire muestreado, en ng/m³

V es el volumen de aire nominal, en m³

Los resultados del límite de detección para todos los HAPs sujetos al presente estudio, calculados según el procedimiento explicado, se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Límite de detección del método de análisis de los HAPs sujetos a estudio

Fuente: elaboración propia

PAHs	Límite de detección (ng/m ³)
Naftaleno	2,77E-02
Acenaftileno	1,42E-03
Acenafteno	6,11E-03
Fluoreno	2,95E-03
Fenantreno	1,06E-02
Antraceno	1,97E-03
Fluoranteno	1,01E-02
Pireno	4,64E-03
Benzo(a)antraceno ^a	2,49E-03
Criseno	2,60E-03
Benzo(b+j)fluoranteno ^a	1,42E-03
Benzo(k)fluoranteno ^a	9,72E-03
Benzo(a)pireno	2,94E-03
Benzo(ghi)perileno	1,48E-03
Indeno(123-cd)pireno ^{a, b}	1,63E-03
Dibenzo(ah)antraceno ^{a, b}	5,84E-03
^a HAPs sin valor objetivo pero afectados por el R.D. 102/2011	
^b Límite de detección del equipo	

Como se observa en la tabla 3.6 el límite de detección del BaP es inferior al valor máximo permitido por la norma UNE-EN 15549:2008, 0,04ng/m³, por lo tanto, el método de análisis es aplicable a la medición de BaP.

3.2.2.5. Análisis externos

Debido a problemas técnicos en alguno de los equipos empleados para el pretratamiento y determinación de HAPs, se hizo necesario recurrir al análisis por un laboratorio externo de las muestras de HAPs correspondientes al año 2009, cuyo procedimiento experimental tiene ciertas similitudes al recientemente explicado. En particular,

fueron enviadas a la Unidad de Técnicas Cromatográficas (UTC) de la Universidad de La Coruña.

A modo de resumen, la extracción de los HAPs del material particulado se ejecuta en un microondas Milestone MLS ETHOS PLUS 2 empleando la mezcla hexano:acetona 1:1, posteriormente se lleva a cabo la concentración en rotavapor, purificación en columna con 10 g de sílice y concentración en rotavapor y bajo corriente de nitrógeno de la muestra líquida, y finalmente, se lleva a cabo el análisis en GC/MS con detección de trampa de iones (Thermo Finnigan Polaris Q) con una columna Varian select PAH 15mx0,15mmx0,10 µm. Previamente al comienzo de los análisis de las muestras reales, se llevó a cabo el cálculo del límite de detección a partir de 10 filtros blancos de laboratorio suministrados por nuestro equipo de trabajo cuyos resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.7. Límite de detección del método de análisis de los HAPs sujetos a estudio efectuado por un laboratorio externo

Fuente: elaboración propia

PAHs	Límite de detección (ng/m ³)
Naftaleno	4,6E-02
Acenaftileno	4,6E-02
Acenafteno	4,6E-03
Fluoreno	2,9E-03
Fenantreno	6E-04
Antraceno	5E-04
Fluoranteno	5E-04
Pireno	2E-04
Benzo(a)antraceno	8E-03
Criseno	8E-03
Benzo(b+j)fluoranteno	2,7E-03
Benzo(k)fluoranteno	2,5E-03
Benzo(a)pireno	2,5E-03
Benzo(ghi)perileno	4,5E-03
Indeno(123-cd)pireno	3,1E-03
Dibenzo(ah)antraceno	1,1E-02

3.2.3. Campañas de muestreo de PM10

El presente estudio se encuentra enmarcado dentro del convenio con la Consejería de Medio Ambiente de Cantabria denominado “*Actuaciones para el diagnóstico y mejora de la calidad del aire en la Comunidad Autónoma de Cantabria*”, que incluía el desarrollo de procedimientos de análisis de HAPs en aire ambiente, así como la determinación de los niveles de los HAPs recogidos en el Real Decreto 107/2004/CE. El muestreo de PM10 en las estaciones de Guarnizo (GUAR), Los Corrales de Buelna (CORR) y Barreda (BARR) se ha detallado en el capítulo 2, apartado 2.2.3. Debe recordarse que las muestras han sido recogidas por el CIMA en estaciones representativas de los tres municipios de Cantabria sometidos a planes locales de mejora de la calidad del aire, Camargo, Torrelavega y Los Corrales de Buelna. Las muestras de PM10 empleadas para la determinación de los niveles de HAPs consisten en filtros de fibra de cuarzo (47 mm de diámetro, Sartorius) empleados en captadores de bajo volumen (2,3 m³/h) con un tiempo de muestreo de 48 horas. Los detalles sobre el muestreo se indican en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Campañas de muestreo de PM10 para la determinación de HAPs en Cantabria

Fuente: elaboración propia

Zona	Municipio	Punto de medida	Coordenadas UTM X/Y	Periodo de campaña	Nº de muestras	Tiempo muestreado
Bahía de Santander	El Astillero	Guarnizo	431827/4806147	2008	20	48 horas
				2009	32	48 horas
Comarca de Torrelavega	Torrelavega	Barreda	415311/4801745	2008	28	48 horas
				2009	32	48 horas
	Los Corrales de Buelna	Los Corrales de Buelna	413741/4790826	2008	28	48 horas
		Los Corrales de Buelna		2009	32	48 horas

3.3. Niveles de HAPs

A continuación se muestran en forma de tablas el número de muestras (N), la media aritmética (M), la desviación típica (s), el mínimo (Min), el máximo (Max) y la mediana del conjunto de muestras de HAPs en los puntos de muestreo sujetos a estudio. Se muestran dos tablas para cada punto de medida, una para cada año involucrado, las cuales se dividen en tres apartados: todo el año; periodo frío que corresponde a los valores resultantes de las muestras recogidas en los meses de enero, febrero, marzo, octubre, noviembre y diciembre; y el periodo cálido que abarca los meses de abril, mayo, junio, julio, agosto y septiembre.

Cabe reseñar que hay muestras en las que algún compuesto se encuentra por debajo del límite de detección, en esos casos, para realizar los cálculos se ha tomado la mitad del límite de detección de dicho compuesto. En cambio, cuando todas las muestras de algún compuesto se encuentran por debajo del límite de detección, el valor que aparecerá será “<LD” y no se mostrará la desviación típica ya que dicho valor carecerá de sentido.

Finalmente, en la parte inferior de las tablas se muestra el Σ HAPs, que abarca la suma de todos los compuestos medidos en el presente trabajo; y el BaP-eq, que ha sido calculado empleando la ecuación 3.1 presente en el apartado 3.1. en la que los factores de toxicidad aplicados son los publicados por Larsen y Larsen (1998).

Tabla 3.9. Niveles de HAPs en Los Corrales de Buelna en el año 2008 (ng/m³)

	Todo 2008 (N=7)					Período frío de 2008 (N=4)					Período cálido de 2008 (N=3)				
	M	s	Min	Max	mediana	M	s	Min	Max	mediana	M	s	Min	Max	mediana
MAF	0,31	0,72	<LD	1,94	0,04	0,51	0,95	<LD	1,94	0,04	0,04	0,04	<LD	0,08	<LD
ACI	0,04	0,04	0,00	0,07	0,02	0,05	0,04	0,01	0,07	0,05	0,03	0,04	0,00	0,07	0,01
ACE	0,01	0,00	<LD	0,01	<LD	0,01	0,00	<LD	0,01	0,01	<LD	0,00	<LD	0,01	<LD
FL	0,46	0,85	0,01	2,33	0,03	0,66	1,12	0,01	2,33	0,14	0,20	0,33	0,01	0,58	0,01
FE	0,14	0,14	0,02	0,42	0,09	0,20	0,18	0,02	0,42	0,17	0,07	0,04	0,05	0,12	0,05
ANT	0,02	0,02	0,01	0,05	0,02	0,03	0,02	0,01	0,05	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
FLU	0,31	0,53	0,07	1,51	0,09	0,48	0,69	0,07	1,51	0,16	0,08	0,01	0,07	0,09	0,08
PI	0,18	0,08	0,08	0,29	0,17	0,22	0,06	0,17	0,29	0,21	0,12	0,05	0,08	0,17	0,10
BaA	0,26	0,53	0,02	1,45	0,06	0,42	0,69	0,06	1,45	0,09	0,04	0,02	0,02	0,06	0,03
CRI	0,39	0,64	0,03	1,83	0,18	0,63	0,80	0,18	1,83	0,25	0,07	0,04	0,03	0,11	0,07
Bb+JF	0,39	0,66	0,02	1,84	0,14	0,63	0,83	0,02	1,84	0,33	0,07	0,06	0,02	0,14	0,06
BkF	0,35	0,72	0,03	1,98	0,11	0,57	0,95	0,04	1,98	0,13	0,06	0,05	0,03	0,11	0,04
BaP	0,37	0,60	0,03	1,71	0,18	0,58	0,76	0,14	1,71	0,22	0,09	0,08	0,03	0,18	0,07
BghiP	0,53	0,57	0,06	1,69	0,26	0,81	0,63	0,22	1,69	0,67	0,15	0,10	0,06	0,26	0,13
ID	0,37	0,64	0,04	1,77	0,04	0,58	0,82	0,04	1,77	0,25	0,09	0,08	0,04	0,19	0,04
DBaP	0,09	0,08	0,02	0,23	0,07	0,12	0,09	0,03	0,23	0,11	0,05	0,03	0,02	0,07	0,05
ΣHAPs*	4,21	4,76	0,75	14,5	3,12	6,48	5,40	3,12	14,5	4,13	1,17	0,41	0,75	1,56	1,19
BaP-eq	0,74	1,13	0,10	3,27	0,30	1,15	1,42	0,30	3,27	0,51	0,19	0,09	0,10	0,26	0,23

ΣHAPs= 16 HAPs prioritarios de la EPA + BbF

Tabla 3.10. Niveles de HAPs en Los Corrales de Buelna en el año 2009 (ng/m³)

	Todo 2009 (N=8)					Período frío de 2009 (N=4)					Período cálido de 2009 (N=4)				
	M	s	Min	Max	mediana	M	s	Min	Max	mediana	M	s	Min	Max	mediana
NAF	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD
ACI	0,01	0,01	<LD	0,03	0,01	0,01	0,01	<LD	0,02	<LD	0,01	0,01	<LD	0,03	0,01
ACE	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD
FL	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD
FE	0,18	0,23	0,04	0,74	0,09	0,29	0,30	0,07	0,74	0,18	0,07	0,02	0,04	0,09	0,07
ANT	0,01	0,01	<LD	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,01	0,00	0,01	<LD	0,01	0,00
FLU	0,15	0,22	0,04	0,68	0,06	0,23	0,30	0,06	0,68	0,09	0,07	0,05	0,04	0,14	0,04
PI	0,31	0,58	0,03	1,73	0,08	0,54	0,80	0,06	1,73	0,18	0,08	0,06	0,03	0,17	0,06
BaA	0,11	0,25	<LD	0,73	0,01	0,21	0,35	0,01	0,73	0,05	0,02	0,02	<LD	0,05	<LD
CRI	0,29	0,51	0,04	1,54	0,08	0,49	0,71	0,06	1,54	0,17	0,10	0,09	0,04	0,24	0,06
Bb+Jf	0,31	0,53	0,03	1,57	0,06	0,50	0,72	0,04	1,57	0,20	0,11	0,13	0,03	0,31	0,05
BkF	0,25	0,47	0,01	1,39	0,04	0,44	0,65	0,02	1,39	0,17	0,07	0,10	0,01	0,21	0,03
BaP	0,19	0,33	0,01	1,00	0,08	0,33	0,45	0,02	1,00	0,16	0,04	0,04	0,01	0,09	0,04
BghiP	0,24	0,34	0,02	1,04	0,16	0,39	0,45	0,03	1,04	0,24	0,09	0,08	0,02	0,17	0,09
ID	0,23	0,18	0,03	0,46	0,24	0,24	0,14	0,06	0,40	0,24	0,23	0,23	0,03	0,46	0,21
DBaHA	0,03	0,04	<LD	0,11	0,02	0,05	0,04	0,02	0,11	0,03	0,01	0,01	<LD	0,03	<LD
ΣHAPs*	2,31	3,53	0,32	10,9	1,03	3,72	4,82	0,55	10,9	1,74	0,89	0,77	0,32	1,97	0,64
BaP-eq	0,41	0,50	0,04	1,57	0,28	0,61	0,66	0,09	1,57	0,39	0,21	0,20	0,04	0,44	0,18

ΣHAPs= 16 HAPs prioritarios de la EPA + BfF

Tabla 3.1.1. Niveles de HAPs en Barreda en el año 2008 (ng/m³)

	Todo 2008 (N=7)						Periodo frío de 2008 (N=4)						Periodo cálido de 2008 (N=3)					
	M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana	
NAF	0,07	0,04	<LD	0,13	0,09		0,05	0,04	<LD	0,09	0,05		0,09	0,03	0,06	0,13	0,10	
ACI	0,03	0,03	0,01	0,07	0,01		0,04	0,04	0,01	0,07	0,05		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
ACE	0,01	0,01	<LD	0,01	<LD		0,01	0,00	<LD	0,01	0,01		<LD	-	<LD	<LD	<LD	
FL	0,92	1,56	0,01	3,49	0,02		1,60	1,84	0,02	3,49	1,45		0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	
FE	0,15	0,13	0,06	0,42	0,11		0,19	0,16	0,06	0,42	0,14		0,09	0,03	0,07	0,12	0,07	
ANT	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02		0,02	0,01	0,01	0,03	0,02		0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	
FLU	0,24	0,15	0,07	0,53	0,27		0,30	0,19	0,07	0,53	0,29		0,18	0,09	0,11	0,27	0,15	
PI	0,28	0,20	0,11	0,69	0,17		0,34	0,24	0,17	0,69	0,26		0,20	0,14	0,11	0,36	0,13	
BaA	0,19	0,23	0,04	0,69	0,06		0,26	0,30	0,06	0,69	0,15		0,09	0,07	0,04	0,17	0,06	
CRI	0,45	0,40	0,03	1,23	0,30		0,54	0,52	0,03	1,23	0,45		0,32	0,21	0,13	0,54	0,27	
Bb+JF	0,31	0,31	0,02	0,96	0,24		0,42	0,39	0,02	0,96	0,35		0,18	0,11	0,06	0,24	0,24	
BkF	0,23	0,35	0,02	1,01	0,13		0,35	0,44	0,09	1,01	0,16		0,07	0,06	0,02	0,13	0,04	
BaP	0,13	0,11	0,03	0,33	0,09		0,19	0,11	0,09	0,33	0,17		0,05	0,03	0,03	0,08	0,03	
BghiP	0,21	0,14	0,07	0,48	0,17		0,29	0,13	0,17	0,48	0,25		0,11	0,06	0,07	0,17	0,08	
ID	0,19	0,22	0,04	0,64	0,09		0,25	0,28	0,04	0,64	0,16		0,11	0,08	0,04	0,20	0,09	
DBaHA	0,07	0,06	<LD	0,17	0,07		0,10	0,05	0,07	0,17	0,08		0,02	0,03	<LD	0,05	0,01	
ΣHAPs*	3,49	2,26	0,87	7,07	2,81		4,96	1,75	2,81	7,07	4,97		1,53	0,85	0,87	2,48	1,25	
BaP-eq	0,36	0,32	0,10	1,04	0,27		0,50	0,37	0,20	1,04	0,38		0,17	0,09	0,10	0,27	0,14	

ΣHAPs= 16 HAPs prioritarios de la EPA + BbF

Tabla 3.12. Niveles de HAPs en Barreda en el año 2009 (ng/m³)

	Todo 2009 (N=8)						Periodo frío de 2009 (N=4)						Periodo cálido de 2009 (N=4)					
	M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana	
NAF	<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD	
ACI	<LD	0,00	<LD	0,01	<LD		<LD	0,00	<LD	0,01	<LD		<LD	0,00	<LD	0,01	<LD	
ACE	<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD	
FL	0,01	0,00	<LD	0,01	0,00		0,01	0,01	<LD	0,01	0,01		0,00	0,00	<LD	0,01	0,00	
FE	0,16	0,07	0,08	0,30	0,15		0,22	0,06	0,17	0,30	0,21		0,11	0,02	0,08	0,13	0,10	
ANT	0,03	0,01	0,01	0,04	0,03		0,03	0,01	0,03	0,04	0,03		0,03	0,01	0,01	0,04	0,03	
FLU	0,03	0,02	0,01	0,06	0,02		0,04	0,02	0,01	0,06	0,04		0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	
PI	0,04	0,04	0,01	0,12	0,02		0,06	0,05	0,02	0,12	0,05		0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	
BaA	0,02	0,03	<LD	0,09	0,01		0,04	0,03	0,01	0,09	0,03		<LD	0,00	<LD	0,01	<LD	
CNI	0,04	0,02	0,02	0,09	0,03		0,06	0,02	0,03	0,09	0,06		0,03	0,01	0,02	0,04	0,02	
Bb+Jf	0,05	0,04	0,01	0,11	0,04		0,08	0,03	0,05	0,11	0,08		0,02	0,01	0,01	0,04	0,02	
BkF	0,05	0,03	0,01	0,10	0,03		0,07	0,03	0,04	0,10	0,07		0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	
BaP	0,02	0,02	<LD	0,05	0,01		0,03	0,01	0,02	0,05	0,03		0,00	0,01	<LD	0,01	<LD	
BghiP	0,01	0,01	<LD	0,03	0,01		0,02	0,01	0,01	0,03	0,02		<LD	0,00	<LD	0,01	<LD	
ID	0,02	0,02	<LD	0,05	0,02		0,03	0,02	0,02	0,05	0,03		0,01	0,01	<LD	0,01	<LD	
DBaHA	0,01	0,01	<LD	0,02	0,01		0,01	0,00	0,01	0,02	0,01		0,01	0,01	<LD	0,01	0,01	
ΣHAPs*	0,48	0,28	0,21	1,03	0,43		0,70	0,23	0,52	1,03	0,62		0,27	0,06	0,21	0,34	0,26	
BaP-eq	0,04	0,03	0,01	0,11	0,04		0,07	0,03	0,05	0,11	0,07		0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	

ΣHAPs= 16 HAPs prioritarios de la EPA + BbF

Tabla 3. 13. Niveles de HAPs en Guarnizo en el año 2008 (ng/m³)

Todo 2008 (N=7)						Periodo frío de 2008 (N=3)						Periodo cálido de 2008 (N=4)					
	M	s	Min	Max	mediana	M	s	Min	Max	mediana	M	s	Min	Max	mediana		
NAF	0.05	0.03	<LD	0.09	0.06	0.07	0.02	0.06	0.09	0.06	0.04	0.03	<LD	0.07	0.04		
ACI	0.01	0.01	<LD	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	<LD	0.01	0.00		
ACE	0.02	0.01	<LD	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	<LD	0.02	0.01		
FL	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01		
FE	0.08	0.03	0.04	0.13	0.07	0.10	0.03	0.07	0.13	0.10	0.06	0.03	0.04	0.10	0.05		
ANT	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01		
FLU	0.16	0.12	0.06	0.41	0.14	0.25	0.14	0.16	0.41	0.17	0.09	0.03	0.06	0.14	0.08		
PI	0.16	0.16	0.05	0.50	0.11	0.28	0.19	0.15	0.50	0.18	0.07	0.03	0.05	0.11	0.06		
BaA	0.12	0.12	0.02	0.34	0.05	0.23	0.10	0.14	0.34	0.21	0.04	0.02	0.02	0.05	0.04		
CRI	0.28	0.20	0.08	0.62	0.20	0.47	0.13	0.37	0.62	0.42	0.14	0.06	0.08	0.20	0.14		
Bb+JF	0.32	0.22	0.12	0.63	0.24	0.50	0.23	0.24	0.63	0.62	0.18	0.09	0.12	0.31	0.15		
BkF	0.13	0.10	0.03	0.33	0.10	0.20	0.11	0.10	0.33	0.18	0.08	0.07	0.03	0.17	0.05		
BaP	0.14	0.13	0.03	0.39	0.10	0.22	0.16	0.10	0.39	0.15	0.09	0.09	0.03	0.22	0.06		
BghiP	0.18	0.15	0.04	0.40	0.10	0.32	0.10	0.21	0.40	0.36	0.07	0.03	0.04	0.10	0.07		
ID	0.28	0.26	0.07	0.66	0.17	0.52	0.24	0.24	0.66	0.65	0.11	0.04	0.07	0.17	0.10		
DBaHA	0.03	0.03	<LD	0.08	0.03	0.06	0.02	0.04	0.08	0.07	0.02	0.01	<LD	0.03	0.01		
ΣHAPs*	1.97	1.45	0.72	4.64	1.41	3.26	1.34	1.95	4.64	3.19	1.01	0.34	0.72	1.41	0.96		
BaP-eq	0.39	0.32	0.11	0.96	0.32	0.65	0.32	0.32	0.96	0.69	0.20	0.13	0.11	0.39	0.15		

ΣHAPs= 16 HAPs prioritarios de la EPA + BbF

Tabla 3.14. Niveles de HAPs en Guarnizo en el año 2009 (ng/m³)

	Todo 2009 (N=8)						Periodo frío de 2009 (N=4)						Periodo cálido de 2009 (N=4)					
	M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana		M	s	Min	Max	mediana	
NAF	<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD	
ACI	0,01	0,01	<LD	0,03	0,01		0,01	0,02	<LD	0,03	0,01		0,01	0,01	<LD	0,02	0,01	
ACE	<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD		<LD	-	<LD	<LD	<LD	
FL	0,01	0,00	<LD	0,01	0,01		0,01	0,01	<LD	0,01	0,01		0,00	0,00	<LD	0,01	0,00	
FE	0,15	0,09	0,05	0,31	0,13		0,10	0,04	0,05	0,14	0,10		0,20	0,10	0,11	0,31	0,20	
ANT	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01		0,01	0,00	0,00	0,01	0,01		0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	
FLU	0,07	0,06	0,03	0,19	0,05		0,07	0,08	0,03	0,19	0,03		0,07	0,03	0,03	0,10	0,08	
PI	0,09	0,08	0,02	0,19	0,05		0,06	0,07	0,02	0,16	0,03		0,12	0,08	0,02	0,19	0,13	
BaA	0,05	0,05	<LD	0,14	0,03		0,03	0,05	<LD	0,10	0,01		0,07	0,06	0,01	0,14	0,06	
CNI	0,06	0,05	0,01	0,16	0,05		0,04	0,03	0,01	0,08	0,04		0,08	0,06	0,02	0,16	0,07	
Bb+Jf	0,07	0,06	0,01	0,20	0,06		0,04	0,04	0,01	0,08	0,04		0,09	0,08	0,02	0,20	0,08	
BkF	0,06	0,06	0,01	0,18	0,03		0,03	0,04	0,01	0,08	0,01		0,08	0,08	0,01	0,18	0,07	
BaP	0,02	0,03	<LD	0,09	0,01		0,01	0,01	<LD	0,02	0,01		0,03	0,04	0,00	0,09	0,02	
BghiP	0,05	0,06	<LD	0,17	0,03		0,05	0,08	<LD	0,17	0,01		0,05	0,04	0,01	0,10	0,04	
ID	0,03	0,03	<LD	0,09	0,03		0,03	0,03	<LD	0,05	0,03		0,04	0,04	0,01	0,09	0,03	
DBaHA	0,01	0,01	<LD	0,02	0,00		0,01	0,01	<LD	0,02	0,00		0,01	0,01	<LD	0,01	0,01	
ΣHAPs*	0,68	0,52	0,21	1,58	0,47		0,49	0,45	0,21	1,15	0,29		0,87	0,58	0,26	1,58	0,82	
BaP-eq	0,06	0,06	0,01	0,19	0,05		0,04	0,04	0,01	0,09	0,03		0,08	0,08	0,01	0,19	0,06	

ΣHAPs= 16 HAPs prioritarios de la EPA + BkF

Las concentraciones que se muestran en las tablas anteriores indican los niveles de HAPs en el material particulado; sin embargo, los niveles de los compuestos más volátiles, naftaleno, acenaftileno, acenafteno y fluoreno pueden estar subestimados debido a que éstos suelen volatilizarse fácilmente por lo que tienden a estar concentrados en su mayoría en la fase gaseosa (Mastral y Callén, 2000; Gutiérrez-Dabán et al., 2005; Ravindra et al., 2006). Sin embargo, los compuestos más pesados, los cuales presentan carácter cancerígeno, se encuentran predominantemente asociados a las partículas (Ravindra et al., 2008a, b).

A rasgos generales, se puede observar que los niveles de HAPs totales son más altos en Los Corrales de Buelna que en el resto de lugares para ambos años y que los valores registrados en el periodo cálido son menores en comparación con el periodo frío, lo que concuerda con otros resultados encontrados en la bibliografía (Caricchia et al., 1999; Park et al., 2002; Ravindra et al., 2006). Si se centra el estudio en el BaP, considerado como compuesto representativo por ser el único con valor objetivo, en ningún caso se supera el valor medio anual de 1 ng/m^3 que establece el R.D. 102/2011.

Adicionalmente, en la bibliografía se sugiere la consideración de índices adicionales que consideren no sólo el BaP, sino otros HAPs considerados de riesgo para la salud. Por ejemplo, la suma de los HAPs cancerígenos (BaA, CRI, BaP, BbF, BkF, DBahA e ID) o el BaP-eq son empleados para mejorar la parametrización del aerosol cancerígeno en la fracción de HAPs en vez de únicamente el BaP debido a su fácil fotodegradación (Mantis et al., 2005; Callén et al., 2008). En el presente trabajo los valores de BaP-eq van desde $0,04 \text{ ng/m}^3$ hasta $0,74 \text{ ng/m}^3$, los cuales se encuentran al mismo nivel que otras ubicaciones españolas como Zaragoza, $0,7 \text{ ng/m}^3$ en PM10 (Callén et al., 2008) o Las Palmas de Gran Canaria, $0,71 \text{ ng/m}^3$ en PST (Vera et al., 2003) y, en cualquier caso, siguen situándose por debajo del valor estipulado por la legislación vigente para el BaP.

Como ya se mencionó anteriormente, la legislación, tanto española como europea, especifica la medida de compuestos adicionales al BaP para su evaluación, por lo que todos ellos serán considerados en la siguiente tabla, donde se comparan los valores promedio de todo el periodo de estudio en los puntos de muestreo considerados con los registrados en otras partes del mundo.

Tabla 3.15. Comparación de los niveles de los HAPs indicados en el Real Decreto 102/2011 en PM10 (ng/m³)

	Tipo	Periodo	BaA	BbF	BjF	BkF	BaP	ID	DBahA
CANTABRIA									
Los Corrales de Buelna ^a	urbana/industria	2008-2009	0,18	0,34 ^I		0,3	0,27	0,3	0,06
Barreda ^a	tráfico/industria	2008-2009	0,1	0,17 ^I		0,13	0,07	0,1	0,03
Guarnizo ^a	industria	2008-2009	0,08	0,18 ^I		0,09	0,08	0,15	0,02
Santander ^b	urbana	2008-2009	<0,09	0,11		0,03	0,04	<0,05	0,07
Los Tojos ^b	rural	2008	<0,13	<0,04		<0,07	<0,02	<0,08	<0,10
ESPAÑA									
Zaragoza ^c	urbana	2001-2002	0,59	0,68		0,26	0,45		0,99 ^{II}
Las Palmas de Gran Canaria ^{d III}	tráfico	1999-2000	0,46	2,20 ^{IV}		2,20 ^{IV}	0,34	0,83	n.d.
Sevilla ^{e III}	tráfico	2000-2001	0,39	1,11		0,32	0,56	0,76	0,24
San Sebastián ^{f III}	tráfico	1996-1997	0,83		1,28 ^V		0,5	0,63	
Madrid ^g	urbana	2008-2009	0,089	0,14		0,06	0,07		
EUROPA									
Grecia ^h	industria	2001-2002	0,3	0,97		0,43	0,71	1,00	0,22
Grecia ^h	urbana/ tráfico	2001-2002	0,23	0,85		0,32	0,56	1,08	0,19
Alemania ⁱ	urbana	1999-2002	0,12	0,33		0,11	0,15	0,27	0,074
Bélgica ^j	industria	2003	0,38	0,84		0,37	0,58	0,77	0,27
Roma ^k	urbana	2002-2003	1,4	6,80 ^{IV}		6,80 ^{IV}	2,4	1,6	
RESTO DEL MUNDO									
Hong Kong ^l	tráfico	2000-2001	1,06	10,96		0,4	2,13	4,93	7,99
Hong Kong ^l	industria	2000-2001	0,6	5,2		0,29	1,3	1,91	3,22
Argentina ⁱ	industria	1999-2002	0,5	1,42		0,45	0,75	1,11	0,18
Chicago ^{m VI}	urbana fondo	1995	2,1	2,3		1,9	1,6	1,2	

I. BbF+BjF

II. ID+DBahA

III. Partículas en suspensión totales (PST)

IV. BbF+BkF

V. BbF+BjF+BkF

VI. Concentración en fase gas + partículas

n.d.: no detectado

a. Presente estudio; b. Arruti et al., 2012; c. Callén et al., 2008; d. Vera et al., 2003; e. Gutierrez-Dabán et al., 2005; f. Barrero et al., 2007; g. Barrado et al., 2013; h. Mantis et al., 2005; i. Rehwagen et al., 2005; j. Ravindra et al., 2008b; k. Possanzini et al., 2004; l. Guo et al., 2003; m. Odabasi et al., 1999

Si se comparan los resultados obtenidos en los puntos de muestreo objeto de estudio con los valores registrados en otras localidades de Cantabria, se encuentra que las concentraciones de Los Corrales de Buelna, Barreda y Guarnizo muestran niveles claramente

más altos que en el resto de ubicaciones, incluso se confirma el resultado de otros estudios en que, las concentraciones registradas en emplazamientos urbanos fueron 2-3 veces superiores que en rurales (Ravindra et al., 2006). Sin embargo, cuando la comparación se lleva a cabo con otros lugares distribuidos por la geografía española, se hallan valores similares e incluso inferiores. Por otro lado, cuando la comparación se extiende a Europa u otros continentes, la diferencia entre los niveles se hace notable ya que, en general, se registran valores muy superiores como es el caso de Grecia, en Europa, o Hong Kong, en Asia (tabla 3.15).

El control y la reducción de HAPs en el aire ambiente requiere el conocimiento de la naturaleza, fuente y extensión de la contaminación (Ravindra et al., 2008a) por lo que a continuación se llevará a cabo un estudio sobre los 3 puntos de muestreo implicados basándose en diversos aspectos influyentes.

3.3.1. Análisis espacial

Debido a la cercanía de los tres puntos de muestreo implicados en el presente estudio, 12 km de radio, como se muestra en la figura 3.6, cabe pensar en la existencia de relación entre los niveles de HAPs registrados en cada uno de ellos, por ello, la combinación del cálculo de los coeficientes de divergencia, junto con los coeficientes de correlación, entre los diferentes puntos de muestreo dará una idea sobre la posible homogeneidad de las fuentes (Wilson et al., 2005).

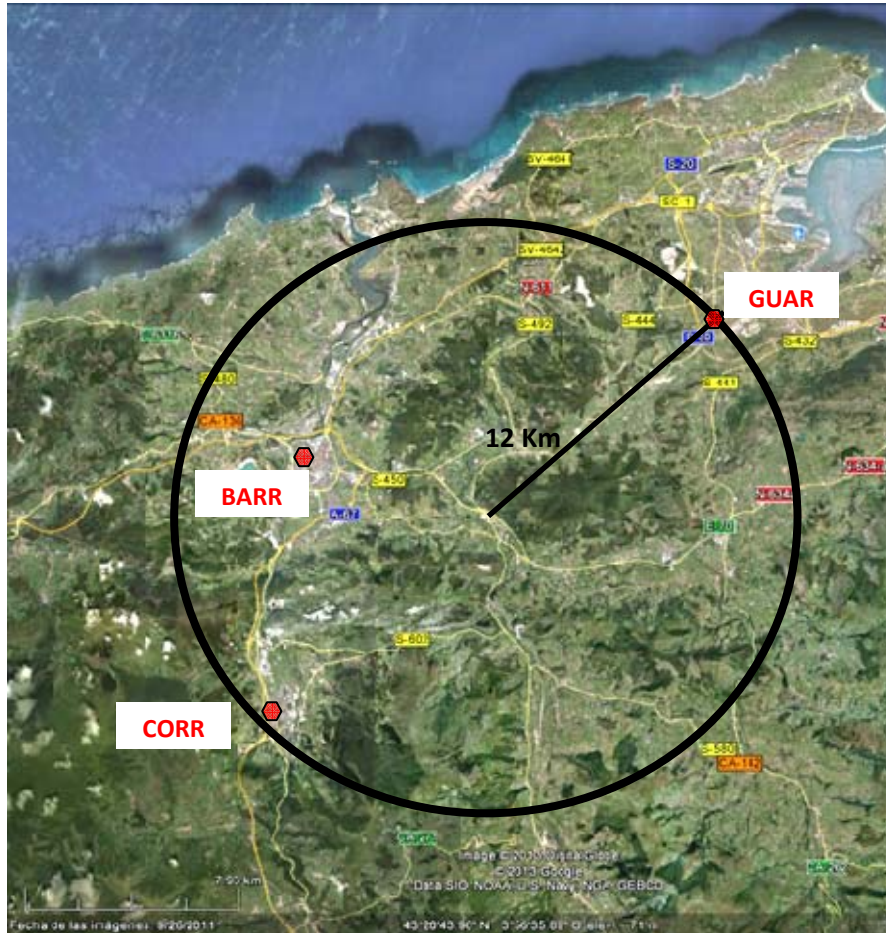


Figura 3.6. Situación geográfica de los tres puntos de muestreo

Por una parte, el coeficiente de divergencia (COD) se puede aplicar a distintos lugares de estudio con el fin de proporcionar una idea sobre el grado de uniformidad de un contaminante o un conjunto de contaminantes, el cual es definido mediante la siguiente ecuación (Wongphatarakul et al., 1998).

$$COD_{jk} = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left[\frac{(x_{ij} - x_{ik})}{(x_{ij} + x_{ik})} \right]^2} \quad \text{ec.3.9}$$

Donde:

x_{ij} : concentración promedio del compuesto i en el punto de muestreo j

x_{ik} : concentración promedio del compuesto i en el punto de muestreo k

n: es el número de compuestos

Como resultado de su aplicación a los lugares del presente trabajo se obtuvieron $COD_{CORR-BARR}=0,36$; $COD_{CORR-GUAR}= 0,47$ y $COD_{BARR-GUAR}= 0,31$. En el trabajo publicado por

Wongphatarakul et al. (1998) se establece que cuando el valor del COD para dos lugares de muestreo se encuentre cercano a cero los puntos de muestreo presentarían similares características, mientras que cuando el valor fuese próximo a 1 resultarían muy diferentes. Para nuestro caso de estudio, todos los valores se encuentran por debajo de 0,5 pero cercanos a éste, lo que podría indicar que cada punto receptor podría verse afectado por algunos tipos de fuentes de emisión de HAPs análogos sin poder sacar una conclusión contundente de ello. En base al conocimiento de las áreas de estudio, se sabe que existen tipos de fuentes de emisión comunes entre los puntos de muestreo, como es el caso de Barreda y Guarnizo, donde la combustión urbana y el tráfico, especialmente el correspondiente a vehículos pesados asociados a la actividad de los polígonos industriales y complejos industriales situados en las inmediaciones de las estaciones de medida podrían afectar en su relación, a diferencia de la situación donde se encuentra enmarcado Los Corrales de Buelna, un punto de muestreo con mayor carácter urbano y por tanto, con mayor mezcla de tipos de vehículos, dando así los mayores valores de COD. Adicionalmente, las fuentes locales industriales propias de cada lugar remarcarían la heterogeneidad entre áreas haciendo que el valor del COD entre los puntos de muestreo aumentase.

Otro método habitual para determinar la uniformidad espacial es el empleo de correlaciones entre puntos de muestreo (Wilson et al., 2005), concretamente, en el presente estudio se empleará el coeficiente de correlación de Pearson. Este procedimiento, a diferencia del coeficiente de divergencia que emplea el valor medio de todos los compuestos involucrados, se puede aplicar tanto al Σ HAPs como a cada compuesto de manera individual, de manera que podría permitir la identificación de trazadores asociados a fuentes comunes. La relación más fuerte se presenta entre Guarnizo y Barreda ($r=0,97$; $p<0,01$) para el total de HAPs, lo que concuerda con el hecho de que estas estaciones presentaron el COD más bajo (0,31); si se realiza el estudio considerando los HAPs de manera individual se observa que la relación crece con el peso molecular de los compuestos de manera que desde FLU hasta DBahA tienen una relación $r>0,85$ ($p<0,01$), lo que puede indicar similares patrones de emisión y/o tipo de fuentes, como podría ser el tráfico (Mantis et al., 2005; Lammel et al., 2010). Además, Guarnizo también tiene una correlación estadísticamente significativa con Los Corrales de Buelna ($r=0,79$; $p=0,01$) para HAPs totales, lo que se plasma en algunos HAPs individuales como son PI, Bb+jF, BghiP e ID ($r>0,80$; $p<0,01$), compuestos que han sido identificados por Ravindra et al. (2008a) como indicadores del tráfico, alguno respecto a vehículos que consumen gasolina y otros, gasóleo.

En cambio, entre las estaciones de Los Corrales de Buelna y Barreda, las más cercanas entre sí, se muestran unos coeficientes de correlación muy bajos tanto para HAPs totales como entre los HAPs individuales, siendo los más elevados los de DBahA ($r=0,61$; $p<0,05$) y FE ($r=0,80$; $p<0,01$), característicos de la emisión de vehículos de gasolina (Ravindra et al., 2008a) y vehículos diésel (Dejean et al., 2009) respectivamente. Esta falta de relación significativa entre las estaciones de Los Corrales de Buelna y Barreda se podría explicar por la topografía de la zona, ya que ambas poblaciones se encuentran separadas por una relevante estructura montañosa, lo que dificulta el transporte de los contaminantes entre ambas poblaciones.

3.3.2. Análisis temporal

Por una parte, se lleva a cabo la evaluación de los niveles de HAPs a lo largo de los diferentes años de estudio (2008 y 2009), ya que los indicadores económicos demostraron que la crisis económica, que comenzó en Cantabria a finales de 2008, manifestó la peor situación sobre sector industrial en el primer semestre de 2009 así como, esta situación se vio reflejada en los niveles de algunos componentes del material particulado en aire ambiente, como es el caso de los metales pesados (Arruti et al., 2011).

Por otro lado, las diferencias entre los niveles de HAPs en los diferentes periodos del año (frío y cálido) son habituales. En el presente trabajo se considerará *periodo frío* al promedio de los meses de enero, febrero, marzo, octubre, noviembre y diciembre y *periodo cálido* al promedio de los meses de abril, mayo, junio, julio, agosto y septiembre. La variación estacional de la concentración de HAPs en aire ambiente es generalmente atribuida al incremento de las emisiones en la temporada fría, principalmente por el uso de combustible fósil para calefacción (Park et al., 2002), pero además, todo ello se encuentra controlado por una combinación de factores de emisión, condiciones de dispersión y mecanismos químicos cuyo balance no sólo dependerá de la relativa importancia de las fuentes de emisión, sino también de los procesos de degradación (Guo et al., 2003) y del reparto gas/partícula (Van Drooge y Ballesta, 2009), claramente dependiente de la temperatura. Otros estudios llevados a cabo en Europa durante distintas estaciones mostraron una mayor concentración de HAPs en invierno que en verano en un factor entre 2 y 5 (Ravindra et al., 2006).

Para el análisis estadístico en cada punto de muestreo se recurre al software SPSS Statistics 21. El análisis de la varianza (ANOVA) de un factor es usado para la comparación de

las medias entre años y estaciones cuando las series de datos sigan una distribución normal, en cambio, para aquellas que no cumplan dicho supuesto se empleará el test de Mann-Whitney.

Los Corrales de Buelna

A pesar de que, como se observa en la figura 3.7, de manera general, se han registrado niveles de concentración de HAPs más elevados en 2008 que en 2009, esto no da lugar a diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones de los compuestos individuales ni en el total de HAPs por lo que, de manera preliminar se podría pensar que las fuentes de emisión que actúan sobre el receptor no han variado significativamente entre dichos años.

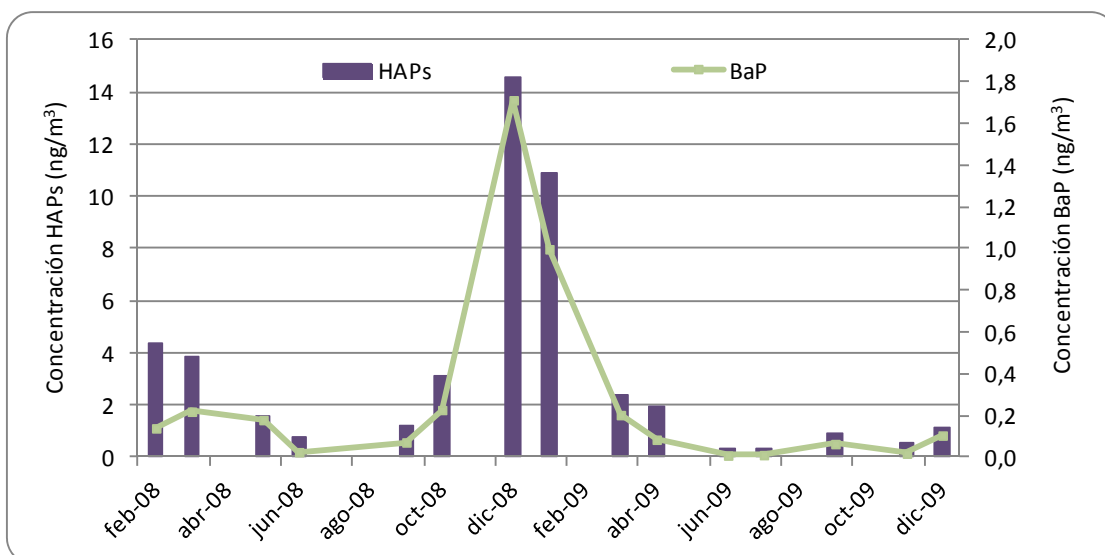


Figura 3.7. Gráfico de evolución temporal de los niveles de HAPs totales y BaP en Los Corrales de Buena

Por otro lado, se analiza la variabilidad estacional entre los periodos frío, cuya temperatura media fue de 8,78°C y 9,55°C en 2008 y 2009 respectivamente, y cálido, que presentó una temperatura media de 15,25°C y 16,42°C en 2008 y 2009 respectivamente. Se observa que la concentración media del Σ HAPs del periodo frío es 4,8 veces superior que en el periodo cálido sin variación estacional estadísticamente significativa ($p > 0,05$). Aplicando el mismo desarrollo a BaP y BaP-eq se obtienen igualmente elevados ratios frío/cálido: 4,4 para el BaP-eq sin que implique una diferencia estadísticamente significativa entre los periodos ($p > 0,05$) y 7 para el BaP aunque, en este caso, la diferencia es estadísticamente significativa entre el periodo frío y el cálido ($p < 0,05$). Al igual que ocurre con el BaP, el BghiP, compuesto de

concentración más elevada en el perfil de HAPs, presenta diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los niveles resultantes del periodo frío y cálido.

Barreda

Al igual que en Los Corrales de Buelna, los niveles de HAPs en Barreda son mayores en 2008 que en 2009, como se ve reflejado en la evolución temporal de la figura 3.8, en cambio, en este caso, la diferencia entre ambos años resulta estadísticamente significativa tanto para los compuestos individuales como para el Σ HAPs ($p < 0,05$). Este hecho se cree que puede ser causado por la crisis económica que se viene sufriendo en España, que resultó más acusada en 2009 para el sector industrial cántabro, actividad predominante en el municipio de Torrelavega (Arruti et al., 2011). Concretamente, en este municipio se encuentran 5 empresas de cogeneración/combustión, 3 de las cuales emplean gas natural como combustible y las otras 2 restantes utilizan carbón, lo que explicaría la repercusión de dicha situación sobre los HAPs característicos de los procesos de combustión (FL, PI, BaA, CRI, BbJF, BkF, BaP, ID y DBaH) los cuales, mientras que en 2008 representaban el 83% del total de la concentración de HAPs, en 2009 tan sólo constituían el 52% del total. Este contexto podría ser consecuencia de la reducción en la producción energética, lo que se ve reflejado en el descenso de las emisiones de CO₂ de dichas empresas, contaminante directo derivado del combustible que no se ve influenciado por las condiciones de combustión, cuyos valores pasaron de 1.533.300 t en 2008 a 1.264.186 t en 2009, y/o debido algún cambio en el proceso productivo, como el tipo de combustible.

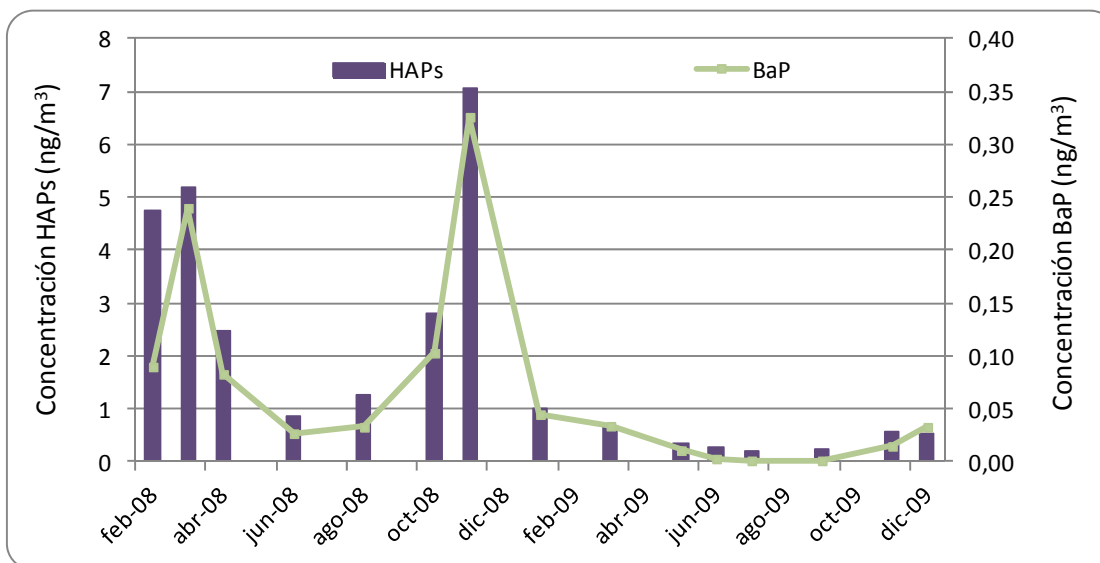


Figura 3.8. Gráfico de evolución temporal de los niveles de HAPs totales y BaP en Barreda

Respecto al panorama entre los periodos frío (8,78°C y 9,55°C en 2008 y 2009 respectivamente) y cálido (15,25°C y 16,42°C en 2008 y 2009 respectivamente), a pesar de presentar un contexto similar a Los Corrales de Buelna, tanto las concentraciones individuales como el total de HAPs no muestran diferencias estadísticamente significativas entre ambos periodos ($p > 0,05$) aunque los niveles de HAPs totales son 3 veces mayores en el periodo frío que en el cálido. Estos resultados podrían indicar que la influencia de la actividad industrial y el tráfico de la zona, debido a la baja variabilidad estacional de sus emisiones (Callén et al., 2008), serían las fuentes de emisión de HAPs que más predominio tendrían sobre los niveles de dichos contaminantes en el aire ambiente de Torralevega.

Guarnizo

En la figura 3.9 destaca la reducción de los niveles de HAPs en 2009 respecto a 2008, sin embargo, no se han encontrado diferencias estadísticamente significativas en los niveles de HAPs totales entre 2008 y 2009 ($p > 0,05$), aunque sí en los niveles de BaP ($p < 0,05$). Además, se aprecia que el perfil del gráfico no sigue el típico patrón de W que se ve en Barreda y Los Corrales de Buelna, ya que aparece un pico entre los meses de marzo y mayo de 2009, por lo que el estudio de la variabilidad estacional se va a dividir para cada año.

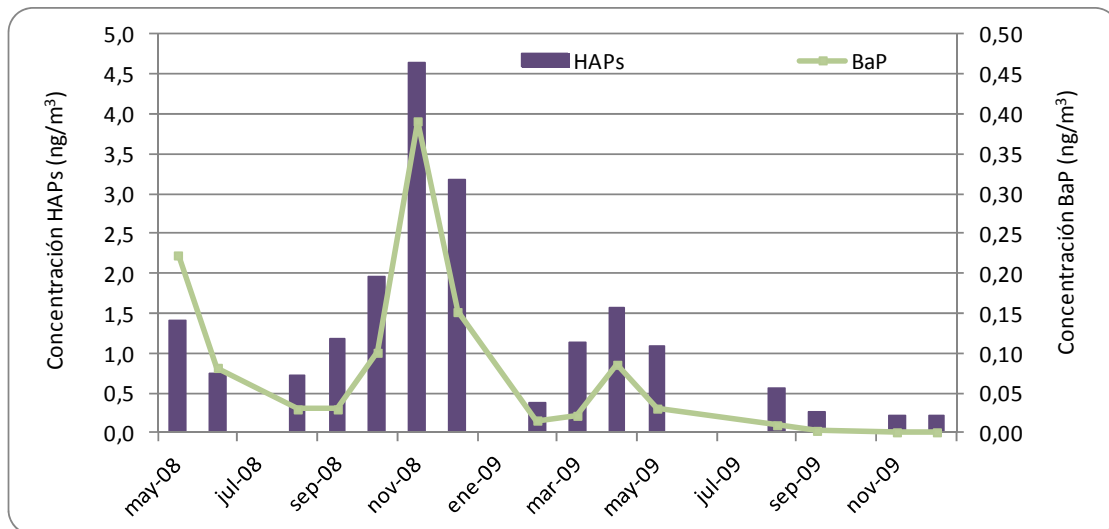


Figura 3.9. Gráfico de evolución temporal de los niveles de HAPs totales y BaP en Guarnizo

Al igual que en los puntos de muestreo anteriores, se estudia la variabilidad entre los periodos frío y cálido del año, los cuales registraron unas temperaturas medias de 12,10°C y 18,27°C, y 12,05°C y 18,50°C en 2008 y 2009 respectivamente, valores más altos y con menor diferencia frío-cálido en relación al resto de ubicaciones estudiadas. Por una parte, en 2008 se observa que la concentración promedio del total de HAPs durante el periodo frío es 3 veces superior al periodo cálido sin que exista una diferencia estadísticamente significativa ($p > 0,05$), sin embargo, en el análisis de los HAPs individuales, mientras la mayoría no muestra diferencias significativas entre ambos periodos, se ha encontrado que CRI, Bb+jF, BghiP y DBahA, así como el BaP-eq, tienen diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$). Por otra parte, en 2009 no se encuentran diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) entre los periodos frío y cálido del año tanto para los compuestos individuales como para el total de HAPs, lo que hace pensar en la actividad industrial y el tráfico como principales fuentes de emisión de HAPs en la zona debido a que sus emisiones presentan menor variabilidad estacional (Callén et al., 2008). Además, en este último año el promedio de BaP, Σ HAPs y BaP-eq es mayor en el periodo cálido que en el frío, lo que es poco habitual pero no debe ser desestimado ya que el comportamiento estacional de las concentraciones de estos compuestos se ve influenciada por las emisiones antropogénicas y los cambios meteorológicos que podrían afectar a las condiciones de dispersión (Gambaro et al., 2004b).

3.3.3. Análisis de la influencia de variables meteorológicas

Además de las fuentes locales, las condiciones meteorológicas pueden afectar de manera significativa a la abundancia y especiación de los HAPs en el aerosol (Guo et al., 2003; Rehwagen et al., 2005), como responsables de la distribución espacial y temporal de los contaminantes del aire (Ravindra et al., 2006). Por ello, se ha empleado el coeficiente de correlación de Pearson, a través del software SPSS Statistics 21, a fin de detectar la posible influencia de éstas durante el periodo de estudio sobre las concentraciones de HAPs así como de otros índices de interés (Σ HAPs, BaP-eq). Las variables meteorológicas consideradas han sido velocidad del viento, temperatura, humedad relativa, radiación solar y precipitación acumulada.

Los Corrales de Buelna

Para llevar a cabo el análisis de la influencia de las variables meteorológicas, se han tomado los valores medidos en el mismo punto, ya que la estación de calidad del aire donde se recogieron las muestras de PM10 dispone de la estación meteorológica que aporta todos los datos necesarios.

De manera general, los parámetros que presentan mayor relación con la concentración de los HAPs son la temperatura y la radiación solar. Primeramente, la correlación negativa entre las concentraciones de los HAPs individuales con la temperatura ($r > |0,5|$; $p < 0,01$) se acentúa a medida que aumenta el peso molecular de los compuestos, llegando a valores de $r > |0,7|$ ($p < 0,01$) para BaP, BkP y BghiP. Este hecho podría ser considerado consecuencia del elevado uso de los sistemas de calefacción en tiempo frío, además, la diferencia en el reparto gas/partículas de los HAPs gaseosos como función de la temperatura atmosférica hace que a bajas temperaturas aumente la contribución de HAPs a la fase particulada, especialmente de aquellos de mayor peso molecular (Mastral et al., 2003). Seguidamente, el comportamiento de la radiación solar es similar al de la temperatura pero menos acusado ($r > |0,5|$; $p < 0,05$), con lo que, debido a las bajas temperaturas y la reducción de la intensidad solar, la distribución gas/partículas de los HAPs puede verse desplazada hacia la fase particulada (Rehwagen et al., 2005) y la degradación química y fotoquímica atenuada (Guo et al., 2003; Esen et al., 2008), lo que cobra especial importancia a la hora de estudiar los niveles de BaP, por ser uno de los HAPs más reactivos (Esteve et al., 2006).

La dirección y velocidad del viento cobra importancia en la dispersión de los contaminantes. En este caso existe una correlación negativa muy baja entre las concentraciones de HAPs individuales y la velocidad del viento, de modo que durante periodos de baja velocidad cabría esperar la acumulación de estos compuestos (Callén et al., 2008).

Barreda

Para realizar el estudio de la influencia de las variables meteorológicas, se han tomado los valores medidos por otra estación de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire situada a 1km SO del punto de recogida de las muestras de PM10.

De los resultados obtenidos, no se puede sacar ninguna correlación clara entre las concentraciones de HAPs y los parámetros meteorológicos lo que puede significar que éstos no resultan influyentes en los resultados obtenidos en Barreda. Como cabía esperar, existe una correlación negativa entre la temperatura y la radiación solar con todas las concentraciones de HAPs sin embargo, dicha correlación es muy débil, siempre por debajo de $|0,5|$.

Respecto a los parámetros relacionados con el viento, elemento responsable en la dispersión de contaminantes, la velocidad apenas presenta influencia sobre las concentraciones de HAPs, únicamente BaP, BghiP y Σ HAPs muestran una correlación positiva muy baja ($|0,3| < r < |0,5|$) lo que significaría, que con el aumento de la velocidad del viento, los niveles de estos HAPs en el PM10 muestreado en Barreda se vería incrementado.

Guarnizo

Para analizar la influencia de las variables meteorológicas, se han tomado los valores medidos en el mismo punto, ya que la estación de calidad del aire donde se recogieron las muestras de PM10 dispone de la estación meteorológica que aporta todos los datos necesarios.

Como conclusión se puede decir que las únicas correlaciones estadísticamente significativas se encontraron con la precipitación acumulada, las cuales resultan ser positivas y cuyos valores aumentan con el peso molecular de los compuestos, situación que resulta contradictoria respecto a lo que se encuentra en la bibliografía, ya que la lluvia tiene un efecto

lavado en la atmósfera que hace que se reduzcan los niveles de contaminación (Rehwagen et al., 2005, Amodio et al., 2009). Adicionalmente, existe una correlación negativa entre la temperatura y la radiación solar con todas las concentraciones de HAPs sin embargo, dicha correlación, al igual que ocurría en Barreda, es muy baja, en todos los casos es inferior a $|0,5|$ lo que hace que no se considere significativa. Finalmente, una correlación negativa se observa entre los HAPs y la humedad relativa ($|0,4| > r > |0,3|$), lo que puede ser debido al efecto de deposición de estos compuestos como consecuencia de la humedad ambiental (Callén et al., 2008).

3.3.4. Análisis de la relación entre contaminantes

El análisis entre distintos contaminantes se va a llevar a cabo en dos apartados, por una parte, se evaluará la relación que existe entre los HAPs individuales para cada punto de muestreo y, posteriormente, se analizará la posible relación de los HAPs con otros contaminantes mayoritarios como SO_2 , NO_x , NO , CO , O_3 y PM_{10} los cuales son medidos en las estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria mediante medidores automáticos cuyos valores diarios se emplearán en el presente estudio. La importancia de estas últimas relaciones radica en que algunos de estos compuestos mayoritarios están documentados como trazadores de fuentes de emisión específicas (Moreno et al., 2009).

Para el estudio durante el periodo muestreado se ha empleado el coeficiente de correlación de Pearson, a través del software SPSS Statistics 21. Además, como en apartados anteriores los compuestos más ligeros, naftaleno, acenaftileno, acenafteno y fluoreno, no serán considerados en el análisis por creerse subestimados.

Los Corrales de Buelna

A continuación se muestra la matriz de correlación entre los distintos HAPs para el periodo sujeto a estudio.

Tabla 3.16. Matriz de correlación entre los HAPs medidos en Los Corrales de Buelna

	FE	ANT	FLU	PI	BaA	CRI	Bb+Jf	BkF	BaP	BghiP	ID	DBaHA	ΣHAPs	BaP-eq
FE	1													
ANT	0,76**	1												
FLU	0,45	0,67**	1											
PI	0,87**	0,49	0,43	1										
BaA	0,51	0,70**	0,997**	0,48	1									
CRI	0,67**	0,71**	0,95**	0,68**	0,96**	1								
Bb+Jf	0,67**	0,67**	0,93**	0,69**	0,95**	0,99**	1							
BkF	0,60*	0,70**	0,97**	0,61*	0,98**	0,99**	0,98**	1						
BaP	0,55*	0,72**	0,99**	0,53*	0,99**	0,97**	0,96**	0,98**	1					
BghiP	0,59*	0,79**	0,91**	0,51	0,92**	0,92**	0,93**	0,90**	0,93**	1				
ID	0,17	0,46	0,89**	0,11	0,864**	0,76**	0,77**	0,81**	0,84**	0,81**	1			
DBaHA	0,35	0,57*	0,17	0,29	0,17	0,22	0,14	0,17	0,23	0,26	-0,08	1		
ΣHAPs	0,67**	0,82**	0,94**	0,62**	0,95**	0,97**	0,95**	0,96**	0,97**	0,95**	0,76**	0,39	1	
BaP-eq	0,48	0,69**	0,99**	0,45	0,99**	0,95**	0,94**	0,97**	0,99**	0,39**	0,91*	0,18	0,95**	1

* La correlación es significativa al nivel 0,05

** La correlación es significativa al nivel 0,01

De la tabla 3.16 se puede sacar la conclusión general de que los compuestos más pesados tienen buena correlación entre sí ($r > 0,75$; $p < 0,01$), excepto con el DBahA, lo que puede significar que proceden del mismo tipo de fuente de emisión. Especialmente relevantes son las relaciones BaA-FLU, Bb+jF-CRI, BkF-CRI, BaP-BaA con un coeficiente de correlación del 99%, siendo igualmente elevadas las relaciones BkF-FLU, BaP-FLU, CRI-BaA, BkF-BaA, BaP-CRI, BkF-Bb+jF y BaP-BkF con valores superiores al 95%, todos ellos con un nivel de significación estadística de 0,01.

Por otro lado, se evalúa la posible relación de los HAPs con otros contaminantes mayoritarios, los cuales han sido medidos en el mismo punto de muestreo donde se recogieron las muestras de PM₁₀, excepto el CO por no ser medido. Tras el análisis de los coeficientes en Los Corrales de Buelna no se puede sacar una correlación estadísticamente significativa con ninguno de los contaminantes mayoritarios, tan sólo se podría destacar la correlación positiva de los HAPs con el NO ($r = |0,35| - |0,5|$), con lo que el tipo de fuente de emisión puede estar relacionada; concretamente el tráfico y las industrias que emplean combustible fósil son los principales emisores de NO (Amador-Muñoz et al., 2013). Además, a pesar de ser muy débil, posiblemente porque ambos contaminantes se encuentren en distintas fases (Tsapakis y Stephanou, 2005), la relación negativa con el O₃ sugiere que los elevados niveles de este contaminante en épocas cálidas, debido al incremento de la intensidad solar, conlleva la degradación de los HAPs (Park et al., 2002), influencia que se vio previamente en el apartado 3.3.3. del presente capítulo.

Barreda

En la tabla 3.17 se muestra la matriz de correlación entre los distintos HAPs para el periodo sujeto a estudio en Barreda.

Tabla 3.17. Matriz de correlación entre los HAPs medidos en Barreda

	FE	ANT	FLU	PI	BaA	CRI	Bb+jF	BkF	BaP	BghiP	ID	DBahA	ΣHAPs	BaP-eq
FE	1													
ANT	0,16	1												
FLU	0,23	-0,25	1											
PI	0,07	-0,17	0,95**	1										
BaA	0,07	-0,04	0,88**	0,95**	1									
CRI	0,08	-0,14	0,96**	0,97**	0,96**	1								
Bb+jF	-0,12	-0,12	0,79**	0,90**	0,93**	0,87**	1							
BkF	0,12	0,04	0,78**	0,85**	0,94**	0,85**	0,92**	1						
BaP	0,04	-0,13	0,74**	0,83**	0,82**	0,73**	0,91**	0,85**	1					
BghiP	0,04	-0,24	0,89**	0,93**	0,88**	0,87**	0,91**	0,84**	0,85**	1				
ID	9,00E-04	-0,07	0,90**	0,96**	0,99**	0,98**	0,93**	0,91**	0,79**	0,88**	1			
DBahA	0,12	-0,24	0,83**	0,83**	0,85**	0,80**	0,83**	0,84**	0,88**	0,93**	0,82**	1		
ΣHAPs	0,24	-0,23	0,83**	0,82**	0,76**	0,74**	0,80**	0,78**	0,94**	0,95**	0,73**	0,88**	1	
BaP-eq	0,03	-0,12	0,88**	0,95**	0,96**	0,92**	0,97**	0,94**	0,93**	0,97**	0,95**	0,92**	0,88**	1

* La correlación es significativa al nivel 0,05

** La correlación es significativa al nivel 0,01

Como conclusión general de la tabla anterior, al igual que se vio en Los Corrales de Buelna, los compuestos más pesados tienen buena correlación entre sí ($r > 0,75$; $p < 0,01$) lo que, como en el caso anterior, puede significar que proceden del mismo tipo de fuente de emisión. Cobra especial relevancia la relación ID-BaA con un coeficiente de correlación del 99%, y también son destacables las relaciones BaA-PI, CRI-FLU, CRI-PI, CRI-BaA, BghiP-BaP, ID-PI e ID-CRI con valores superiores al 95%, todos ellos con un nivel de significación estadística de 0,01.

Adicionalmente, se evalúa la posible relación de los HAPs con otros contaminantes mayoritarios, los cuales han sido medidos en el mismo punto de muestreo donde se recogieron las muestras de PM₁₀, excepto el O₃, cuyos valores se han tomado de otra estación de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria llamada, situada a 2 km S del punto de muestreo. Como conclusión de dicho análisis, la única correlación estadísticamente significativa de los HAPs es con el CO ($r > |0,57|$; $p > 0,05$), de manera que cuando se registran altos niveles de CO en el aire también se encontrarán concentraciones elevadas de HAPs en PM₁₀, destacando que dicho contaminante es un marcador, junto con el NO, del tráfico (Valerio et al., 2000; Mantis et al., 2005; Amador-Muñoz et al., 2013).

Además, el CO es uno de los contaminantes derivados de los procesos de combustión y en el municipio de Torrelavega se ubican un importante número de empresas de generación de energía cuyas emisiones de dicho compuesto en el registro PRTR fueron de 7.068 t y 15.304 t en 2008 y 2009 respectivamente, de las cuales, un 98% pertenecen a una sola empresa que emplea carbón y gas natural como combustibles, y lo que es más, ambos valores son superiores a las emisiones de CO debidas al tráfico en Cantabria, 5.096 t. y 4.668 t en 2008 y 2009 respectivamente según el inventario de emisiones que elabora anualmente el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. También se podría destacar la correlación de los HAPs con O₃ ($r < |0,5|$), negativa, como cabría esperar, ya que elevados niveles de O₃ en el aire ambiente conllevaría menores niveles de HAPs en el PM₁₀ ya que dicho contaminante es uno de los principales oxidantes de estos compuestos (Dvorská et al., 2012).

Guarnizo

Finalmente, la matriz de correlación entre los distintos HAPs para el periodo sujeto a estudio en Guarnizo se muestra en la tabla 3.18.

Tabla 3.18. Matriz de correlación entre los HAPs medidos en Guarnizo

	FE	ANT	FLU	PI	BaA	CRI	Bb+Jf	BkF	BaP	BghiP	ID	DBahA	ΣHAPs	BaP-eq
FE	1													
ANT	0,07	1												
FLU	0,12	0,57*	1											
PI	0,37	0,46	0,95**	1										
BaA	0,28	0,35	0,91**	0,95**	1									
CRI	-0,02	0,36	0,86**	0,83**	0,92**	1								
Bb+Jf	-0,08	0,09	0,74**	0,73**	0,86**	0,92**	1							
BkF	0,27	0,17	0,80**	0,87**	0,91**	0,86**	0,87**	1						
BaP	-0,06	0,16	0,78**	0,78**	0,81**	0,86**	0,67**	0,92**	1					
BghiP	-0,01	0,34	0,88**	0,82**	0,93**	0,94**	0,92**	0,83**	0,78**	1				
ID	-0,12	0,2	0,79**	0,75**	0,88**	0,94**	0,97**	0,81**	0,82**	0,95**	1			
DBahA	-0,06	0,33	0,80**	0,73**	0,87**	0,92**	0,92**	0,77**	0,72**	0,97**	0,96**	1		
ΣHAPs	0,1	0,32	0,91**	0,90**	0,97**	0,97**	0,94**	0,93**	0,87**	0,96**	0,95**	0,92**	1	
BaP-eq	-0,08	0,2	0,83**	0,81**	0,90**	0,95**	0,97**	0,91**	0,93**	0,93**	0,97**	0,91**	0,97**	1

* La correlación es significativa al nivel 0,05

** La correlación es significativa al nivel 0,01

De la matriz de correlación, como en los casos anteriores, se puede sacar la conclusión general de que los compuestos más pesados tienen buena correlación entre sí lo que puede significar que proceden del mismo tipo de fuente de emisión. En este caso se registran relaciones con coeficientes inferiores al 99%, las correlaciones destacables son ID-BghiP, DBahA-BghiP, DBahA-ID y BaA-PI con valores superiores al 95% y un nivel de significación estadística de 0,01.

Seguidamente, se evalúa la posible relación de los HAPs con otros contaminantes mayoritarios característicos, los cuales han sido medidos en su totalidad en el mismo punto de muestreo donde se recogieron las muestras de PM10. Como resultado, la correlación más relevante se obtiene con el PM10 ($r > |0,5|$), negativa y con un nivel de correlación significativa de 0,05 en algunos casos. Dicha correlación entre los niveles de PM10 y HAPs es totalmente opuesta a los resultados presentes en otros estudios (López-Mahía et al., 2003; Ravindra et al., 2006); únicamente Amador-Muñoz et al. (2013) encontraron en un estudio realizado en México que mientras los niveles de PM10 mostraban una tendencia decreciente con el tiempo, los niveles de HAPs presentaban un crecimiento lineal, lo que en su caso asoció a que los programas de calidad del aire reducían la concentración de PM10, sin embargo, esto no ocurría lo mismo con los HAPs. Nuestro caso es totalmente inverso, como se puede ver en la figura 3.10, mientras en 2009 los niveles de HAPs se reducen, la concentración de PM10 aumenta lo que puede deberse a una reducción en la cantidad de HAPs que contiene el material particulado, que puede ser causado por la reducción en la actividad de la zona asociada a la combustión, a la vez que, el PM10 de otro origen no asociado a la combustión ha ejercido mayor impacto.

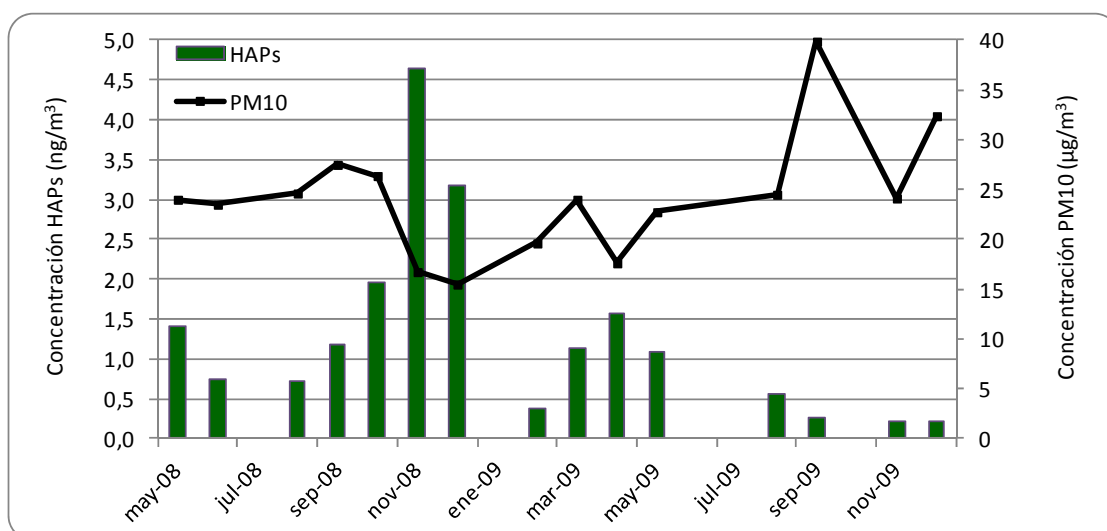


Figura 3.10. Gráfico de evolución temporal de los niveles de HAPs totales y PM10 en Guarnizo

3.4. Análisis de fuentes de emisión de HAPs

Aunque algunos parámetros meteorológicos juegan un papel importante en el perfil de HAPs que se encuentra en cada lugar, al mismo tiempo, las fuentes de emisión específicas de la zona pueden tener una fuerte influencia sobre sus niveles en el aire ambiente (Ravindra et al., 2006). El estudio sobre el aporte de las fuentes es un ejercicio crucial para la determinación de las estrategias de control de la contaminación ambiental (Galarneau, 2008).

De cara a la evaluación de la contribución de fuentes de emisión, se puede hablar de métodos orientados a la fuente o al receptor (Zhang et al., 2005). El presente trabajo se basa en los datos recogidos en el receptor, por lo que el uso de ratios de diagnóstico y el Análisis de Componentes Principales (PCA) se consideran las herramientas más habituales para la identificación y caracterización de las fuentes de emisión (Ravindra et al., 2006; Amador-Muñoz et al., 2013). Respecto a las herramientas mencionadas, el más sencillo es aquel que emplea los ratios binarios de HAPs isómeros como trazadores de dichas fuentes (Zhang et al., 2005) con el propósito de dar alguna indicación preliminar sobre el impacto de éstas (Guo et al., 2003) ya que son definidos usando los factores de emisión de HAPs directamente desde las fuentes individuales (Dvorská et al., 2011). Además de los ratios, PCA se emplea como herramienta exploratoria para identificar las mayores fuentes de emisión y seleccionar estadísticamente los trazadores de las fuentes independientes (Guo et al., 2003), pero la utilización del PCA se encuentra limitada por las dificultades asociadas a la disponibilidad de datos reales de composición y al muestreo/análisis (Manoli et al., 2004) y a la necesidad de

una base de datos de concentraciones grande (Dvorská et al., 2011). Así, en el presente estudio, debido a las concentraciones relativamente bajas de HAPs se han tenido que analizar las muestras juntando 4 filtros de 48 h de periodo de muestreo cada una, por lo que el número de muestras analizadas es reducido para el empleo de PCA. Por ello, se abordará el análisis de los ratios de HAPs isómeros como evaluación preliminar del origen de las fuentes de HAPs.

Existen diferentes ratios de HAPs en función de las posibles fuentes entre las que se quiera discriminar (Esen et al., 2008). Algunos ejemplos encontrados entre la amplia bibliografía se muestran en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19. Revisión bibliografía de ratios de diagnóstico para HAPs

Petrogénico vs. Pirogénico			
ANT/ANT + FE	<0,1	Petrogénico	Yunker et al., 2002; Contini et al., 2011; Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski y Namiesnik, 2012
	>0,1	Pirogénico	
BaA/BaA + CRI	<0,2	Petrogénico	Yunker et al., 2002; Katsoyiannis et al., 2011
	0,2-0,35	Petrogénico o pirogénico	
	>0,35	Pirogénico	
CHAPs*/ΣHAPs	~1	Pirogénico	Kavouras et al., 2001; Mantis et al., 2005; Ravindra et al., 2008a
Distinguir el tipo de combustible (combustible fósil, madera, carbón, etc.)			
FLU/FLU + PI	<0,4	Petrogénico	Yunker et al., 2002; Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski y Namiesnik, 2012
	0,4-0,5	Combustión de combustible fósil líquido	
	>0,5	Combustión de pasto/madera/carbón	
ID/ID + BghiP	<0,2	Petrogénico	Yunker et al., 2002; Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski y Namiesnik, 2012
	0,2-0,5	Combustión de combustible fósil líquido	
	>0,5	Combustión de pasto/madera/carbón	
Tráfico vs. No tráfico			
BaP/BghiP	<0,6	No tráfico	Park et al., 2002; Ravindra et al., 2006; Katsoyiannis et al., 2011; Tobiszewski y Namiesnik, 2012
	>0,6	Tráfico	
Diésel vs. Gasolina			
FL/FL + PI	>0,5	Diésel	Ravindra et al., 2006
	<0,5	Gasolina	
BaA/BaP	0,5	Gasolina	Esen et al., 2008
	1	Diésel	
ID/BghiP	~0,4	Gasolina	Caricchia et al., 1999
	~1	Diésel	
Degradación fotoquímica			
BaA/CRI	~1	Degradación fotoquímica despreciable	Esen et al., 2008; Callén et al., 2008
BaP/BeP	~1	Degradación fotoquímica despreciable	Callén et al., 2008

*CHAPs es el sumatorio de los HAPs característicos de la combustión (FLU, PI, BaA, CRI, benzo(a)fluoranteno, BaP, ID, BghiP) (Kavouras et al., 2001; Mantis et al., 2005; Ravindra et al., 2008a).

Sin embargo, la validez de este tratamiento se basa en muchas presunciones que pueden resultar problemáticas para los HAPs (Galarneau, 2008). Por una parte, los ratios se han descrito para muestras dominadas por una única fuente, a pesar de que la mayoría de las muestras medioambientales contienen HAPs derivados de la mezcla de fuentes, ninguna de las cuales resulta dominante (Rehwagen et al., 2005). Además, se considera que cada tipo de fuente está asociado con un perfil de especies de HAPs característico (Galarneau, 2008; Tobiszewski y Namiesnik, 2012), sin embargo, estas especies, consideradas como trazadores, presentan algún grado de similitud y solapamiento entre las distintas categorías de fuentes (Ravindra et al., 2006). Seguidamente, se asume que dicho perfil permanece invariable entre la fuente de emisión y el punto de medida (Galarneau, 2008; Amodio et al., 2009) pero éste se puede ver alterado debido a la reactividad de algunos HAPs con otras especies atmosféricas como NO_x y O_3 (Mantis et al., 2005), al tiempo de residencia en el aire atmosférico (Katsoyiannis et al., 2011) y a la volatilidad y la solubilidad de las especies, por lo que se emplean HAPs con similares propiedades fisicoquímicas (Ravindra et al., 2008a) considerando que así estarán sometidos a similares procesos medioambientales (Tobiszewski y Namiesnik, 2012).

Tomando en consideración todo ello, Van Drooge y Ballesta (2009) eligen HAPs de alto peso molecular como BbF, BbF y BghiP por su predominante afinidad al material particulado y relativa estabilidad fotoquímica para aplicar un modelo para la estimación del origen de HAPs. Tobiszewski y Namiesnik (2012) apuntan que los ratios de diagnóstico de HAPs sufren cambios en función de la estación del año con lo que recomiendan una buena caracterización de las fuentes de emisión y que las muestras sean recogidas en las cercanías de dichas fuentes. Y, adicionalmente, Yunker et al. (2002) y Ravindra et al. (2008a) aconsejan el uso de varios ratios y su comparación pertinente para una mejor interpretación ya que un solo ratio, a veces, resulta insuficiente. En definitiva, los ratios de diagnóstico consisten en una aproximación (Amador-Muñoz et al., 2013) que debe ser usada con precaución (Mantis et al., 2005; Amador-Muñoz et al., 2013), presentando como mayor ventaja su fácil aplicación cuando no se dispone de un inventario de emisiones riguroso o no es posible la aplicación de sofisticados modelos (Dvorská et al., 2011).

En la figura 3.11 se muestra el proceso que se va a seguir de cara a la evaluación de los ratios de diagnóstico resultantes en el presente trabajo.

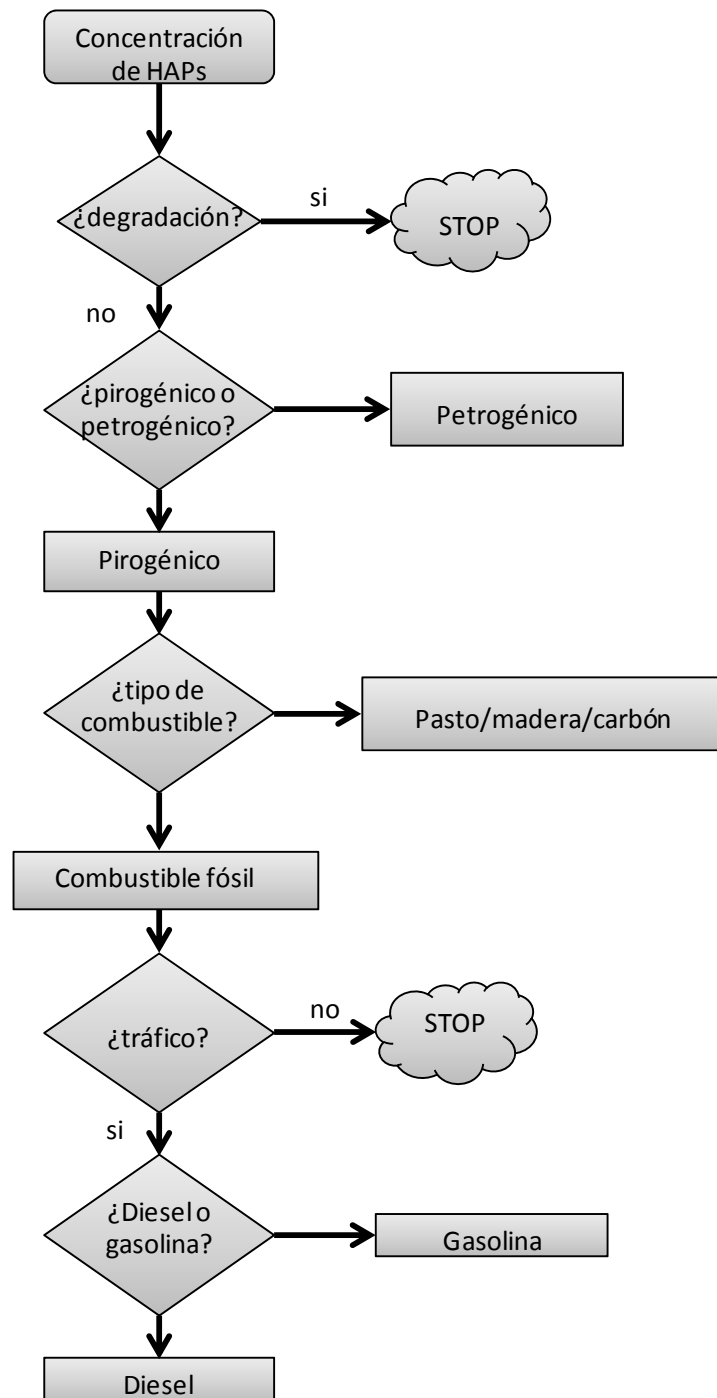


Figura 3.11. Diagrama de flujo para el análisis de ratios de diagnóstico de HAPs

A continuación se muestran los ratios de diagnóstico seleccionados, donde para cada punto de muestreo se presentan el promedio de cada año (2008 y 2009) y los valores medios del periodo frío (F08 y F09) y cálido (C08 y C09) de cada año de estudio ya que la reactividad de los HAPs puede ocasionar fluctuaciones estacionales en los valores de los ratios (Dvorská et al., 2011). Además, el análisis de los resultados que aquí se presentan va a seguir el esquema de la

figura 3.11, de manera que cuando se llegue a la sentencia STOP el resto de ratios se presentarán tachados porque no serán evaluados.

Tabla 3.20. Ratios de diagnóstico para HAPs en Cantabria

	Degradación	Pirogénico o petrogénico		Tipo de combustible		Tráfico	Gasolina o diesel	
	BaA/CRI	CHAPs/ Σ HAPs	BaA/BaA+CRI	FLU/FLU+PI	ID/ID+BghiP	BaP/BghiP	ID/BghiP	BaA/BaP
<i>Los Corrales de Buelna</i>								
F08	0,46	0,75	0,31	0,5	0,28	0,64	0,48	0,53
C08	0,84	0,74	0,37	0,43	0,37	1,19	0,6	0,5
2008	0,62	0,75	0,33	0,47	0,32	0,88	0,53	0,52
F09	0,27	0,78	0,2	0,37	0,49	0,74	1,22	0,43
C09	0,14	0,76	0,12	0,46	0,68	0,52	2,16	0,47
2009	0,2	0,77	0,16	0,42	0,58	0,63	1,69	0,45
<i>Barreda</i>								
F08	0,78	0,85	0,37	0,45	0,36	0,64	0,73	1,35
C08	0,26	0,71	0,21	0,49	0,48	0,43	1	1,69
2008	0,56	0,79	0,3	0,47	0,42	0,55	0,84	1,5
F09	0,68	0,55	0,38	0,42	0,63	1,74	1,68	1,12
C09	0,24	0,4	0,19	0,54	0,51	0,92	1,15	2,18
2009	0,46	0,47	0,28	0,48	0,57	1,33	1,41	1,65
<i>Guarnizo</i>								
F08	0,47	0,84	0,32	0,49	0,6	0,63	1,53	1,2
C08	0,25	0,77	0,2	0,55	0,6	1,27	1,55	0,73
2008	0,34	0,8	0,25	0,53	0,6	0,99	1,54	0,93
F09	0,63	0,51	0,35	0,53	0,48	0,46	1,14	3,13
C09	0,76	0,57	0,43	0,43	0,47	0,59	0,9	2,68
2009	0,70	0,54	0,39	0,48	0,48	0,53	1,02	2,9

La concentración de HAPs en la atmósfera se trata de un balance entre la cantidad emitida y su reducción por dilución y degradación (Valerio et al., 2000), sin embargo, la aplicación de los ratios de diagnóstico se basa en que tiene lugar una degradación similar o despreciable de los pares de HAPs en la escala espacio-tiempo elegida (Dvorská et al., 2012), cuestión que se ha demostrado que no siempre se cumple (Galarneau, 2008), ya que varios estudios han indicado que el ANT, BaA y BaP se degradan fotoquímicamente en la atmósfera a mayores velocidades que sus isómeros (Yunker et al., 2002; Van Drooge y Ballesta, 2009). Por ello, en la bibliografía se encuentran dos ratios para la evaluación de la degradación de estos compuestos así como el impacto de las fuentes locales frente al transporte a larga distancia, BaP/BeP y BaA/CRI (Callén et al., 2008). En el presente trabajo únicamente se empleará el segundo de ellos ya que en las muestras no se ha medido benzo(e)pireno (BeP) y, además, la correlación entre BaA y CRI es estadísticamente significativa ($r > 0,90$; $p < 0,01$) en todos los puntos de muestreo, como se mostró en el apartado 3.3.3, lo que indicaría que ambos compuestos fueron originados por el mismo tipo de fuentes (Callén et al., 2008). De este modo, Callén et al. (2008) establece que un ratio BaA/CRI cercano a 1 revelaría que la degradación fotoquímica es despreciable y existe un impacto de las fuentes locales sobre los resultados obtenidos. Sin embargo, un valor distinto de 1 podría implicar la emisión másica

variable de ambos compuestos, por ejemplo EEA (2009) establece unos factores de emisión para otras fuentes móviles distintas del tráfico por carretera de 80 mg/t y 200 mg/t para BaA y CRI respectivamente, con lo que el valor resultante del ratio sería 0,4 en el mismo punto de emisión de la fuente. Por ello, como criterio inicial se establece que si el ratio BaA/CRI es inferior a 0,4 se detendrá el análisis del resto de ratios de diagnóstico, los cuales aparecerán tachados en la tabla 3.20, ya que se considerará que los compuestos se encuentran sometidos a degradación y, por tanto, los ratios implicados no se considerarán adecuados para emplearse como indicadores.

Por una parte, Los Corrales de Buelna y Guarnizo presentan patrones contrarios para los 2 años de estudio, en el año 2008, el ratio del periodo cálido de Los Corrales de Buelna es mayor que el del periodo frío cuando lo contrario se ve en Guarnizo, lo que podría significar que mientras que en el primer emplazamiento el patrón estacional podría estar ligado a la degradación por agentes químicos como O₃ y/o NO_x (Dvorská et al., 2012), el segundo se vería afectado por las condiciones meteorológicas, sin embargo en 2009 los resultados en ambos lugares son a la inversa aunque, en este caso, Los Corrales de Buelna se vería fuertemente afectado por la degradación y, por tanto, el resto de ratios de 2009 no serán evaluados. Y, por otra parte, Barreda muestra una fuerte variabilidad estacional en ambos años con ratios cercanos a 1 en los periodos fríos, pudiéndose despreciar la degradación de los compuestos, y valores por debajo de 0,4 en los periodos cálidos lo que confirmaría la influencia de la temperatura y la radiación solar sobre las concentraciones de HAPs.

A continuación, la separación entre fuentes petrogénicas y pirogénicas se lleva a cabo mediante el empleo de dos ratios CHAPs/ Σ HAPs y BaA/BaA+CRI. En este punto, como marca el diagrama de la figura 3.11, se cree conveniente no considerar aquellos valores de los ratios cuyo periodo temporal presente ratios BaA/CRI inferiores a 0,4 ya que se trata de situaciones con fuerte influencia de degradación de los compuestos involucrados. Como conclusión general de estos dos ratios, todos los receptores se ven afectados por fuentes pirogénicas. Entrando más detalladamente en cada punto de muestreo, ambos ratios en Los Corrales de Buelna siguen una secuencia uniforme, sin embargo, en Barreda y Guarnizo, mientras que el ratio BaA/BaA+CRI se mantiene prácticamente invariable durante todo el periodo de estudio, el ratio CHAPs/ Σ HAPs muestra un fuerte descenso en el año 2009 respecto a los valores de 2008.

Seguidamente, se puede realizar el estudio sobre el tipo de combustible más influyente sobre las concentraciones de HAPs ya que la naturaleza del combustible es uno de los factores de los que depende la composición química y los ratios (Van Drooge y Ballesta, 2009). Esto se realizará a través de dos ratios FLU/FLU+PI y ID/ID+BghiP porque ambos pares de compuestos presentan una buena correlación estadísticamente significativa entre sí ($r>0,90$; $p<0,01$) excepto para la relación FLU-PI en Los Corrales de Buelna, pero este hecho no se tendrá en consideración ya que estos pares de isómeros tienen el mayor rango de estabilidad y degradan a velocidades comparables sugiriendo que la composición original es preservada durante su transporte por la atmósfera (Yunker et al., 2002). De manera general, se puede decir que ambos ratios indican combustión mixta de combustible fósil líquido y pasto/madera/carbón por lo que, para una mejor interpretación, se debe entrar al detalle sobre el conocimiento de las fuentes de emisión de cada zona. Inicialmente, Los Corrales de Buelna muestra unos valores de entre 0,4-0,5 para FLU/FLU+PI y 0,2-0,4 para ID/ID+BghiP lo que indica la influencia del uso de combustible fósil líquido en la zona, además de señalar a 2 empresas dedicadas a la fundición de hierro en los alrededores del punto de muestreo, una de las principales fuentes de HAPs de origen industrial (Kakimoto et al., 2002). Seguidamente, en Barreda se obtienen valores más elevados para ambos ratios, acercándose al intervalo que indicaría la combustión de pasto/madera/carbón por lo que podría verse influenciado por las 2 industrias energéticas de la zona donde emplean carbón como combustible, especialmente en 2009 donde el ratio ID/ID+BghiP es mayor de 0,5. Finalmente, Guarnizo presenta valores muy similares a Barreda, lo que puede indicar la contribución tanto de la quema de rastrojos en las fincas colindantes, como las emisiones debidas a la actividad siderúrgica a pocos kilómetros al norte de la estación de medida, además, dichos ratios, al igual que los correspondientes a Los Corrales de Buelna, resultan comparables con los presentados por Manoli et al. (2004) para la industria siderúrgica de 0,40 y 0,37 para FLU/FLU+PI y ID/ID+BghiP respectivamente.

La buena relación entre BaP y BghiP, estadísticamente significativa ($r>0,75$; $p<0,01$), en todos los puntos de muestreo hace pensar que ambos contaminantes han sido emitidos desde el mismo tipo de fuente y en la bibliografía aparecen como compuestos trazadores del tráfico (Ravindra et al., 2008a; Dejean et al., 2009); sin embargo, a pesar de que los valores del ratio BaP/BghiP en los 3 lugares dilucida la responsabilidad del tráfico como fuente de emisión, cabe pensar que otras fuentes de emisión de BaP, como la industria de la fundición (Dejean et al., 2009), podrían influir de manera puntual. En Guarnizo se produce una leve reducción del ratio en 2009 comparado con 2008 que hace descartar el tráfico como fuente de emisión de HAPs

relevante en 2009, por lo que el resto de ratios sujetos a estudio, los cuales se encuentran relacionados con dicho sector, se analizarán con precaución.

Finalmente, la aplicación de ratios de diagnóstico permite la diferenciación entre emisiones procedentes de vehículos gasolina o diesel a través de los ratios ID/BghiP y BaA/BaP, cuyos pares presentan buena correlación estadísticamente significativa ($r > 0,80$; $p < 0,01$) para las 3 ubicaciones, lo que podría indicar que fueron originados por el mismo tipo de fuentes (Callén et al., 2008). En este caso, se descarta el empleo del ratio FL/FL+PI ya que el FL se consideró subestimado en las mediciones realizadas en el tratamiento analítico. Además, no serán considerados aquellos valores de periodos en los que, previamente, no se observe la influencia del tráfico, como es el caso de Guarnizo en 2009. Del inventario de emisiones de Cantabria se sabe que el parque de vehículos de la región es eminentemente mixto donde un 40% aproximadamente de vehículos emplean gasolina como combustible. De la aplicación de los ratios seleccionados se obtiene la clara hegemonía de la combustión de diesel como fuente de emisión de HAPs en Barreda posiblemente debido a la influencia del tráfico de vehículos pesados asociados a la actividad de los polígonos industriales y complejos industriales situados en las inmediaciones del punto de muestreo. Finalmente, en Los Corrales de Buelna parece haber mezcla de ambos combustibles, ya que mientras el ratio BaA/BaP señala claramente a la gasolina como principal responsable de los niveles de HAPs, el ratio ID/BghiP resulta menos contundente, hecho que puede ser atribuible a la cercanía de la autovía A-67, importante vial que comunica Cantabria con el interior de España, así como mayor influencia del tráfico urbano ya que el punto de muestreo se encuentra situado en el centro de la localidad.

3.5. Conclusiones

En este capítulo se ha abordado el estudio de los niveles de HAPs en el PM10 recogido en 3 puntos de muestreo en Cantabria afectados por un plan de mejora de la calidad del aire respecto a PM10, Camargo, Torrelavega y Los Corrales de Buelna.

La elaboración del estudio partió de la determinación analítica de muestras de PM10 suministradas por el CIMA, entidad que llevó a cabo una campaña de muestreo los años 2008 y 2009 en cada una de las ubicaciones mencionadas previamente. Cabe destacar, que en ninguno de los puntos de muestreo se supera el valor objetivo anual establecido por el R.D. 102/2011 para BaP, único HAP con valor objetivo en la legislación europea; sin embargo, de manera general, los valores más altos se registraron en Los Corrales de Buelna. Tras comparar los niveles de HAPs con otras ubicaciones de Europa y del resto del mundo, en Cantabria se registran concentraciones inferiores.

Dada la cercanía entre los 3 puntos de muestreo se ha realizado un estudio de la variabilidad espacial. Analizando conjuntamente el coeficiente de divergencia entre los puntos de muestreo (COD) y el coeficiente de correlación de Pearson para el conjunto de los HAPs, se observa que las mayores similitudes en cuanto a las fuentes de emisión se dan entre las estaciones de Barreda y Guarnizo; en particular, los coeficientes de correlación de Pearson aumentan con el peso molecular de los HAPs, por lo que se sugiere que el tráfico, y en especial el asociado a vehículos pesados, debido a la cercanía de polígonos e instalaciones industriales,

es una fuente importante de emisión de HAPs en el entorno de ambas estaciones. Los valores de los coeficientes de divergencia obtenidos (entre 0,31 y 0,47) sugieren que además del tráfico existen fuentes industriales locales que resultan en una cierta heterogeneidad en cuanto a las fuentes de HAPs en las tres estaciones estudiadas.

A pesar de que en 2008 se registraron las concentraciones de HAPs más elevadas en todas las ubicaciones sujetas a estudio, únicamente en Barreda resultan ser estadísticamente significativas lo que se cree que está asociado a la elevada densidad de empresas de generación de energía en el municipio. Además, como era de esperar, se observaron concentraciones medias más altas en el periodo frío que en el cálido, lo cual concuerda con el hecho de que la temperatura tiene una correlación negativa con los niveles de HAPs (en la fase particulada), siendo mayor esta correlación en Los Corrales de Buelna. Esto se puede asociar tanto al incremento del consumo de combustible fósil en periodos fríos como a la disminución del reparto gas/partícula con las bajas temperaturas.

El análisis de las relaciones entre los HAPs individuales muestra que las de mayor significación estadística se hallan entre los compuestos más pesados para todas las ubicaciones, siendo más débiles en Guarnizo. De la relación entre los niveles de HAPs y los contaminantes mayoritarios medidos en la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire en Cantabria se obtienen las siguientes conclusiones para cada punto de muestreo. En Los Corrales de Buelna no se observan correlaciones estadísticamente significativas, pudiendo únicamente destacar la correlación positiva con el NO, cuyas principales fuentes de emisión son el tráfico e industrias que emplean combustible fósil. Por otro lado, Barreda solo muestra correlación estadísticamente significativa con el CO, uno de los principales contaminantes de los procesos de combustión, de hecho, las emisiones de dicho compuesto en las empresas de generación de energía ubicadas en Torrelavega son muy superiores a las asociadas al tráfico en Cantabria. Por último, en Guarnizo la correlación más relevante se registra con el PM₁₀, concretamente, consiste en una correlación negativa, lo que se cree que es debido a que mientras en 2009 los niveles de HAPs se reducen, la concentración atmosférica de PM₁₀ se ve incrementada.

Finalmente se ha realizado un análisis preliminar de las fuentes de emisión de HAPs mediante el empleo de ratios de diagnóstico, a través de la metodología descrita en el presente capítulo, asumiendo las limitaciones de este tipo de estudios. De su aplicación se

destaca el origen pirogénico de los HAPs en todos los puntos de muestreo estudiados. En cuanto al tipo de combustible, los ratios FLU/FLU+PI y ID/ID+BghiP indican combustión mixta de combustibles líquidos (principalmente tráfico) y sólidos (carbón, coque), siendo algo menores estos ratios en Los Corrales de Buelna señalando como principal responsable al tráfico rodado sin diferencias entre consumo de gasolina o diésel debido al carácter urbano de la ubicación del receptor. En cambio, en Barreda y Guarnizo los ratios son mayores indicando una mayor contribución de la combustión de carbón/coque desde industrias locales respecto al tráfico rodado, el cual muestra una clara hegemonía del combustible diésel.

3.6. Bibliografía

Abrajano, T. A., Yan, B., & O'Malley, V., 2003. High molecular weight petrogenic and pyrogenic hydrocarbons in aquatic environments. In B. Sherwood Lollar (Ed.), *Environmental geochemistry, treatise on geochemistry* (vol. 9, pp. 475-509). Elsevier

Amador-Muñoz, O., Bazán-Torija, S., Villa-Ferreira, S.A., Villalobos-Pietrini, R., Bravo-Cabrera, J.L., Munive-Colín, Z., Hernández-Mena, L., Saldarriaga-Noreña, H., Murillo-Tovar, M.A., 2013. Opposing seasonal trends for polycyclic aromatic hydrocarbons and PM₁₀: health risk and sources in southwest Mexico City. *Atmospheric Research* 122, 199-212.

Amodio, M., Caselli, M., de Gennaro, G., Tutino, M., 2009. Particulate PAHs in two urban areas of Southern Italy: Impact of the sources, meteorological and background conditions on air quality. *Environmental Research* 109, 812-820.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Impact of the global economic crisis on metal levels in particulate matter (PM) at an urban area in the Cantabria Region (Northern Spain). *Environmental Pollution* 159, 1129-1135.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2012. Evaluation of the urban/rural particle-bound PAH and PCB levels in the northern Spain (Cantabria region). *Environmental Monitoring Assessment* 184, 6513-6526.

ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades), 1995. Resumen de salud pública. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Departamento de salud pública y servicios humanos de los EEUU, Servicio de Salud Pública. www.atsdr.cdc.gov/es.

Barrado, A.I., García, S., Castrillejo, Y., Barrado, E., 2013. Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. *Atmospheric Environment* 67, 385-393.

Barredo, M.A., Cantón, L., 2007. Organic composition of atmospheric urban aerosol: variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research* 85, 288-299.

Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution* 60, 279-300.

Boehm, P., Saba, T., 2008. Identification and allocation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Environmental Forensics. Notes. Volume 4*, 1-5.

Callén, M.S., de la Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M., 2008. Long-range atmospheric transport and local pollution sources on PAH concentrations in a South European urban area. Fulfilling of the European Directive. *Water Air Soil Pollution* 190, 271-285.

Callén, M.S., López, J.M., Iturmendi, A., Mastral, A.M., 2012. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.11.009>

Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment* 33, 3731-3738.

Cecinato, A., Balducci, C., Mastroianni, D., Perilli, M., 2012. Sampling and analytical methods for assessing the levels of organic pollutants in the atmosphere: PAH, phthalates and psychotropic substances: a short review. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 1915-1926.

Chan, Y.-C., Hawas, O., Hawker, D., Vowles, P., Cohen, D.D., Stelcer, E., Simpson, R., Golding, G., Christensen, E., 2011. Using multivariable type composition data and wind data in PMF analysis to apportion and locate sources of air pollutants. *Atmospheric Environment* 45, 439-449.

Climent, M.D., Aznar, P., Climent, V., Fernández, I., Flores, J., Galán, S., Gallo, L., Domingo, R., Goberna, A.L., Marqués, A., Meseguer, M.C., Peidró, J., Perles, M.M., Quílez, J., Raga, J.L., 1992. Conocer la química del medio ambiente. La Atmósfera. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 84-7721-189-2.

Cohen, A.J., Pope III, C.A., 1995. Lung cancer and air pollution. *Environmental Health Perspectives* 103 (suppl. 8), 219-224.

Contini, D., Gambaro, A., Belosi, F., De Pieri, S., Cairns, W.R.L., Donato, A., Zanotto, E., Citron, M., 2011. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, and PAH in Venice. *Journal of Environmental Management* 92, 2119-2129.

Dabestani, R. e Ivanov, I.N., 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology* 70, 10-34.

Dejean, S., Raynaud, C., Meybeck, M., Della Massa, J.-P., Simon, V., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric urban area: monitoring on various types of sites. *Environmental Monitoring Assessment* 148, 27-37.

Dvorská, A., Lammel, G., Klánová, J., 2011. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmospheric Environment* 45, 420-427.

Dvorská, A., Komprdová, K., Lammel, G., Klánová, J., Plachá, H., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe – Seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric Environment* 46, 147-154.

EEA (Agencia Europea de Medio Ambiente), 1999. An approach to estimation of PAH emission. EMEP/CORINAIR Atmospheric emission inventory guidebook-Second edition. Technical report nº30.

EEA (Agencia Europea de Medioambiente), 2009. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2009. Technical guidance to prepare national emission inventories. EEA Technical report No 9/2009. ISSN 1725-2237.

EEA (Agencia Europea de Medio Ambiente), 2012. Air Quality in Europe. ISBN: 978-92-9213-328-3.

Esen, F., Tasdemir, Y., Vardar, N., 2008. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research* 88, 243-255.

Esteve, W., Budzinski, H., Villenave, E., 2006. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. *Atmospheric Environment* 40, 201-211.

Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment* 42, 8139-8149.

Gambaro, A., Manodori, L., Moret, I., Capodaglio, G., Cescon, P., 2004a. Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378, 1806-1814.

Gambaro, A., Manodori, L., Moret, I., Capodaglio, G., Cescon, P., 2004b. Transport of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the Venice lagoon. *Environmental Science and Technology* 38, 5357-5364.

Gambaro, A., Manodori, L., Toscano, G., Contini, D., Donateo, A., Belosi, F., Prodi, F., Cescon, P., 2007. PAHs and trace elements in PM_{2.5} at the Venice lagoon. *Annali di Chimica* 97, 343-358.

Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C., 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 5307-5317.

Gutiérrez-Dabán, A., Fernández-Espinosa, A.J., Ternero-Rodríguez, M., Fernández-Álvarez, F., 2005. Particle-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air in southern Spain. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, 721-736.

Hart, H., Craine, L.E., Hart, D.J., Hadad, C.M., 2007. *Química orgánica*. Decimosegunda edición. McGraw Hill. ISBN: 978-84-481-5657-2.

Kakimoto, H., Marsumoto, Y., Sakai, S., Kanoh, F., Arashidani, K., Tang, N., Akutsu, K., Nakajima, A., Awata, Y., Toriba, A., Kizu, R., Hayakawa, K., 2002. Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city (Kitakyushu) and two commercial cities (Sapporo and Tokyo). *Journal of Health Science* 48, 370-375.

Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J., Masunaga, S., 2005. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their deposition to the human respiratory tract. *Science of the Total Environment* 340, 71-80.

Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2011. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environmental Science and Technology* 45, 8897-8906.

Kavouras, I.G., Stratigakis, N., Stephanou, E.G., 2001. Chemical characterization of emission from vegetable oil processing and their contribution to aerosol mass using the

organic molecular markers approach. Journal of the Air and Waste Management Association 51, 552-561.

Lammel, G., Klánová, J., Ilic, P., Kohoutek, J., Gasic, B., Kovacic, I., Lakic, N., Radic, R., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales – I. Levels and variabilities. Atmospheric Environment 44, 5015-5021.

Larsen, J.C., Larsen, P.B., 1998. Chemical carcinogens. In: Hester, R.E., Harrison, R.M. (ed), Air Pollution and Health. The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, 33-56.

Lien, G.-W., Chen, C.-Y., Wu, C.-F., 2007. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography/tandem mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization or electrospray ionization with tropylium post-column derivation. Rapid Communications in Mass Spectrometry 21, 3694-3700.

Lima, A.L.C., Farrington, J.W., Reddy, C.M., 2005. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment-a review. Environmental Forensics 6, 109-131.

Liu, L.-B., Liu, Y., Lin, J.M., Tang, N., Hayakawa, K., Maeda, T., 2007. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. Journal of Environmental Sciences 19, 1-11.

López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., López-Moure, M.P., Piñeiro-Iglesias, M., Prada-Rodríguez, D., 2003. Determination of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples of A Coruña city (Spain). Environmental Science and Pollution Research 10, 98-102.

Manahan, S.E., 2007. Introducción a la química ambiental. Editorial Reverté. ISBN: 84-291-7907-0.

Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., 2004. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. Chemosphere 56, 867-878.

Mantis, J., Chaloulakou, A., Samara, C., 2005. PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. *Chemosphere* 59, 593-604.

Marvin, C.H., Smith, R.W., Bryant, D.W., McCarry, B.E., 1999. Analysis of high-molecular-mass polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples using liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 863, 13-24.

Mastral, A.M., Callén, M.S., 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation. *Environmental Science and Technology* 34, 3051-3057.

Mastral, A.M., López, J.M., Callén, M.S., García, T., Murillo, R., Navarro, M.V., 2003a. Spatial and temporal PAH concentration in Zaragoza, Spain. *The Science of the Total Environment* 307, 111-124.

Mastral, A.M., Callén, M.S., López, J.M., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., 2003b. Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Processing Technology* 80, 183-193.

MP (Ministerio de la Presidencia), 2011. R.D. 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.

Moreno, T., Lavín, J., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2009. Controls on hourly variations in urban background air pollutant concentrations. *Atmospheric Environment* 43, 4178-4186.

Moriwaki, H., Ishitake, M., Yoshikawa, S., Miyakoda, H., Alary, J.-F., 2004. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry. *Analytical Sciences* 20, 375-377.

Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290-300.

Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Tasdemir, Y., Holsen, T.M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment* 227, 57-67.

OMS (Organización Mundial de la Salud), 2000. Air quality guidelines for Europe. Second edition. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. ISBN 92 890 1358 3.

Pandey, S.K., Kim, K.-H., Brown, R.J.C., 2011. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. *Trends in Analytical Chemistry* 30, 1716-1739.

Park, S.S., Young, J.K., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36, 2917-2924.

Peltonen, K., Kuljukka, T., 1995. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* 710, 93-108.

Pérez, S., Barceló, D., 2001. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage reference sludge by liquid chromatography-atmospheric-pressure chemical-ionization mass spectrometry. *Chromatographia* 53, 475-480.

Pies, C., Ternes, T.A., Hoffmann, T., 2008. Identifying sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils: distinguishing point and non-point sources using an extended PAH spectrum and n-alkanes. *Journal of Soils and Sediments* 8, 312-322.

Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Vázquez-Blanco, E., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Fernández-Fernández, E., 2000. Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples. *Journal of Analytical Chemistry* 367, 29-34.

Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., Querol, X., Alastuey, A., 2003. A new method for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 37, 4171-4175.

Possanzini, M., Di Palo, V., Gigliucci, P., Scianò, M.C.T., Cecinato, A., 2004. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method. *Atmospheric Environment* 38, 1727-1734.

Poster, D.L., Schantz, M.M., Sander, L.C., Wise, S.A., 2006. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 859-881.

Prieto-Blanco, M.C., Piñeiro-Iglesias, M., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D., 2010. Simultaneous determination of carbonyl compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter by liquid chromatography-diode array detection-fluorescence detection. *Talanta* 80, 2083-2092.

Ravindra, K., Mittal, A.K., Van Grieken, R., 2001. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on Environmental Health* 16, 169-189.

Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Berghmans, P., Van Grieken, R., 2006. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771-785.

Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008a. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.

Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2008b. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment* 396, 100-110.

Rehwagen, M., Müller, A., Massolo, L., Herbarth, O., Ronco, A., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of the Total Environment* 348, 199-210.

Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation and sampling artefacts. *Environmental Science and Technology* 37, 2861-2868.

Tobiszewski, M., Namiesnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119.

Tspakis, M., Stephanou, E.G., 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean. *Environmental Science and Technology* 39, 6584-6590.

UNE 77250, 2001. Calidad del aire. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos totales (fase gaseosa y partículas). Captación en filtros de adsorción y análisis por cromatografía de gases/espectrometría de masas.

UNE-ISO 16362, 2005. Aire ambiente. Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en fase particulada por cromatografía líquida de alta resolución.

UNE-EN 15549, 2008. Calidad del aire. Método normalizado para la medición de la concentración de benzo(a)pireno en el aire ambiente.

Valerio, F., Stella, A., Munizzi, A., 2000. Correlations between PAHs and CO, NO, NO₂, O₃, along an urban street. *Polycyclic Aromatic Compounds* 20, 235-244.

Van Drooge, B.L., Ballesta, P.P., 2009. Seasonal and daily source apportioment of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in PM10 in a semirural European area. *Environmental Science and Technology* 43, 7310-7316.

Vera, A., López, J., Santana, P., Santana J., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International* 29, 475-480.

Wilson, J.G., Kingham, S., Pearce, J., Sturman, A.P., 2005. A review of intraurban variations in particulate air pollution: Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39, 6444-6462.

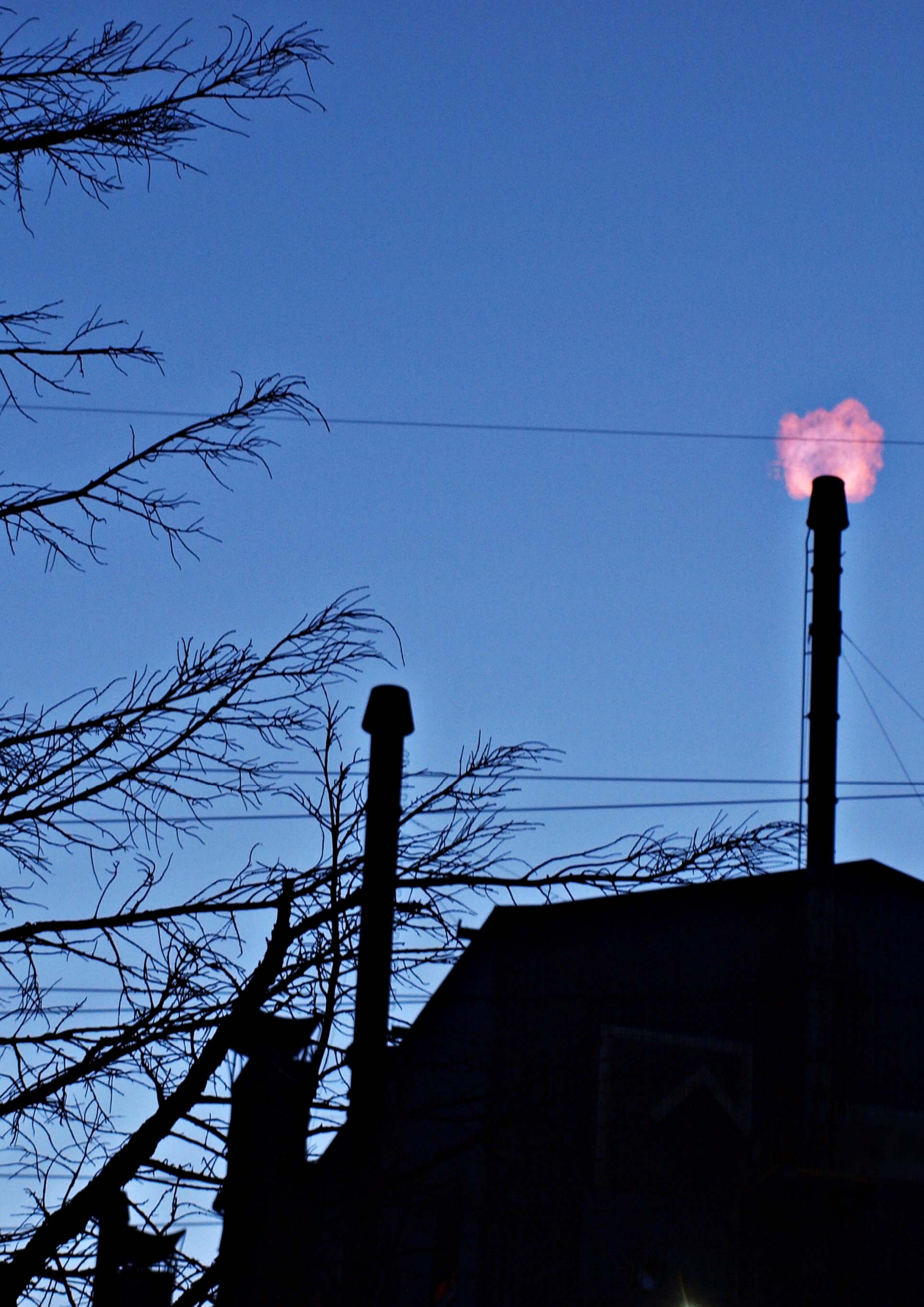
Wise, S.A., Benner, B.A., Chesler, S.N., Hilpert, L.R., Vogt, C.R., May, W.E., 1986. Characterization of the polycyclic aromatic hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples. *Analytical Chemistry* 58, 3067-3077.

Wongphatarakul, V., Friedlander, S.K., Pinto, J.P., 1998. A comparative study of PM_{2.5} ambient aerosol chemical databases. *Environmental Science and Technology* 32, 3926-3934.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.

Zhang, X.L., Tao, S., Liu, W.X., Yang, Y., Zuo, Q., Liu, S.Z., 2005. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environmental Science and Technology* 39, 9109-9114.

*4. Empleo de técnicas de análisis de
los niveles de metales en PM10 y la
dirección del viento*



4.1. Introducción

Los niveles de PM₁₀ en algunos lugares de Europa habitualmente exceden los valores límite anuales y diarios, 40 y 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, que figuran en la Directiva 2008/50/CE de Calidad del Aire en Europa (Querol et al., 2008; Putaud et al., 2010). Cabe destacar que las políticas de reducción pueden ser innecesariamente costosas, inefectivas e incluso contraproducentes si únicamente se dirigen a las concentraciones de la masa de PM, por lo que un minucioso conocimiento del aerosol ayudaría en el diseño de las medidas a tomar (Putaud et al., 2010). En este contexto, los niveles y composición de PM₁₀ pueden verse notablemente alterados por la contribución antropogénica desde fuentes locales, a través del aporte de microcontaminantes, como los metales pesados, con los conocidos efectos negativos sobre la salud, y que en algún caso puede resultar decisivo en la superación del valor límite diario de PM₁₀ en lugares donde la concentración de dicho contaminante se encuentra muy cercana al valor límite. Así, en un estudio realizado en 2009 en Alto Maliaño (Camargo), a pesar de que la contribución de metales pesados, generalmente, es muy pequeña en comparación con la masa total de PM₁₀, hay 3 días del total de 5 en los que se superó el valor límite diario (ver Figura 4.1) donde el aporte de Mn y/o Fe resultó decisivo en dicha superación (CIMA, 2010).

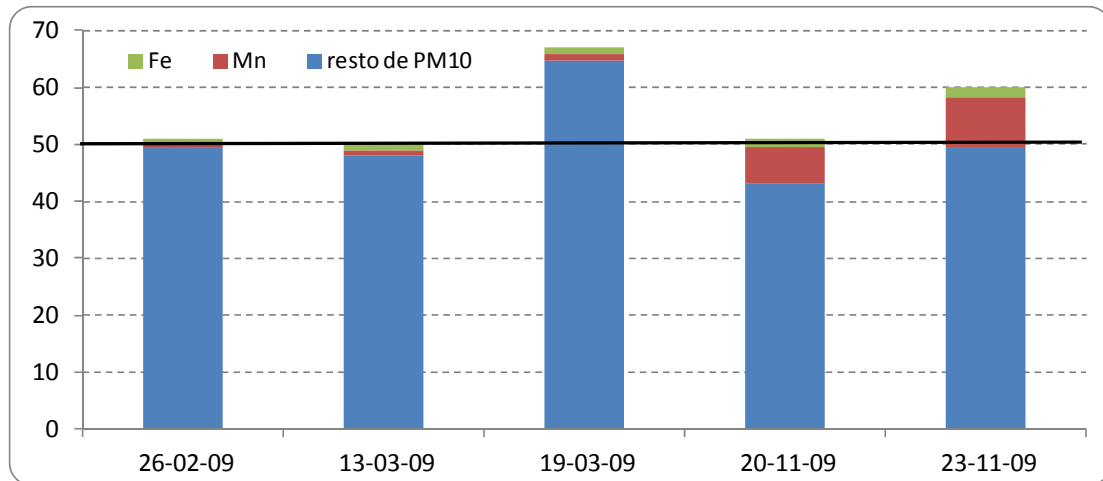


Figura 4.1. Contribución de valores diarios al PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en Alto Maliaño en 2009.

Se requiere una gestión eficiente de la calidad del aire para asegurar que los límites legales no son superados y que los costes económicos y sociales de una pobre calidad del aire sean controlados y minimizados, por lo que la primera etapa para asegurar la exitosa aplicación de las medidas de mitigación y el desarrollo de estrategias nacionales apropiadas para reducir la contaminación es la correcta identificación de las fuentes contaminantes y sus contribuciones a las concentraciones ambientales (Fragkou et al., 2010). El análisis del aporte de fuentes, que consiste en la estimación de la contribución de especies contaminantes desde fuentes naturales y antropogénicas (Hopke, 2009), ha sido ampliamente usado para cuantificar la contribución de diferentes fuentes a los niveles de PM ambientales (Querol et al., 2002). Por ejemplo, este tipo de estudios llevados a cabo en ámbitos urbanos han desvelado que las emisiones debidas al tráfico por carretera, tanto por el consumo de combustible como por otras causas, son uno de los contribuyentes más importantes al PM atmosférico, sin despreciar el aporte de otras fuentes como la actividad industrial, la quema de biomasa y combustibles fósiles, aerosol secundario y el PM transfronterizo que pueden llegar a constituir el 50-60% del material particulado (Pey et al., 2010).

De la bibliografía se pueden distinguir tres grandes grupos de técnicas de aporte de fuentes (Viana et al., 2008a).

Modelos orientados a la fuente, modelos que emplean las emisiones de las fuentes como datos de entrada a complejos modelos matemáticos como por ejemplo, modelos Gausianos, Eulerianos o Lagrangianos (Fragkou et al., 2010). Dichos modelos están enfocados a la emisión, transporte, dilución y transformación del contaminante que ocurre desde la fuente

hasta el punto receptor (Bessagnet et al., 2004; Hopke, 2009). Sin embargo, este tipo de modelos presentan algunas limitaciones debido a la inexactitud de la estructura del modelo o a la falta de información en los inventarios de emisiones (Pio et al., 1989) ya que requiere buena calidad de datos de emisión desde inventarios o medidas directas de contaminantes (Maes et al., 2009). A la hora de afrontar esta metodología, la información disponible acerca de las emisiones de contaminantes atmosféricos puede provenir de dos tipos de fuentes: datos procedentes del PRTR (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes) o del inventario de emisiones elaborado anualmente por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Por una parte, el PRTR proporciona datos individuales de instalaciones afectadas por el R.D. 508/2007 pero hay muchas fuentes de emisión relevantes, tanto puntuales como difusas, que quedan exentas, así como casos en los que las instalaciones no declaran todos los contaminantes emitidos pudiendo pasar por alto sustancias de elevado interés. Por otra parte, la dificultad del empleo del inventario de emisiones elaborado por el Ministerio radica en la distribución espacial así como en la asignación de las emisiones a fuentes concretas ya que contempla valores a nivel nacional y/o provincial para su elaboración, con lo que sería necesaria una desagregación geográfica muy exhaustiva que puede resultar impracticable.

Modelos orientados al receptor son aquellos basados en la evaluación estadística de los contaminantes medidos en los puntos de muestreo, los cuales son ampliamente aplicados para el estudio de aporte de fuentes en diferentes matrices medioambientales como agua de lluvia (Juntto y Paatero, 1994), deposición (Mijic et al., 2010) o material particulado (Pandolfi et al., 2008). La mayoría de componentes, metales pesados y compuestos orgánicos, son generalmente considerados en este tipo de análisis donde Análisis de Componentes Principales (PCA) (Almeida et al., 2006; Ragosta et al., 2008), Factorización de Matriz Positiva (PMF) (Qin y Oduyemi, 2003b) y el Balance Químico de Masas (CMB) (Chow et al., 1996) son las técnicas más empleadas (Viana et al., 2008a). Estos modelos requieren un conocimiento previo de los principales elementos trazadores de los diferentes tipos de fuentes de emisión de PM, lo que supone cierta dificultad ya que el perfil de emisión de cada tipo de fuente cambia con el tiempo y la localización, puesto que depende del proceso, de las materias primas etc. (Viana et al., 2008b). Además, las especies trazadoras generalmente no son únicas para cada fuente concreta y, una vez en la atmósfera, se mezclan con las emisiones procedentes de diferentes fuentes (Querol et al., 2007), de aquí que los estudios previos enfocados a la identificación de los trazadores más significativos cobren especial importancia. A la hora de

seleccionar el tipo de modelo, la mayor diferencia entre ellos es el grado de conocimiento requerido acerca de cada fuente de contaminación antes de la aplicación del mismo (Mooibroek et al., 2011), mientras que CMB requiere un detallado conocimiento cuantitativo de los perfiles de emisión de las fuentes, para la aplicación de PCA y PMF es suficiente con un conocimiento cualitativo de las fuentes (Viana et al., 2008b).

Un enfoque más exhaustivo para el estudio del aporte de fuentes es la mezcla de métodos que aplican Qin y Oduyemi (2003b); por una parte, para aquellas fuentes de PM10 que no estaban bien definidas en el inventario de emisiones, usaron modelos de receptor para su identificación y estimación de su contribución, mientras que para las fuentes comprensiblemente definidas en el inventario, pero que no fueron identificadas en el modelo receptor, aplicaron un modelo de dispersión atmosférica para estimar sus contribuciones.

Finalmente, métodos basados en la evaluación de datos monitoreados que consiste en el tratamiento de bases de datos numéricos, como por ejemplo variables meteorológicas correlacionadas, como la dirección del viento, con los niveles de contaminantes en el aire (Henry et al., 2002; Somerville et al., 1996) debido al transporte de los mismos de manera que su análisis puede proporcionar información útil sobre la probabilidad de la contribución desde diferentes fuentes (Fragkou et al., 2011). Los métodos gráficos basados en la evaluación de metales traza y la dirección del viento, como los que se emplean en el presente trabajo, se incluyen en este último grupo de técnicas. El empleo de estos métodos basados en datos meteorológicos requiere inicialmente un tratamiento apropiado de los datos de concentración y variables meteorológicas, sin embargo, a pesar de su simplicidad, no reduce su utilidad y eficiencia (Fragkou et al., 2011).

Mediante el análisis químico del material particulado se puede detectar la presencia de marcadores específicos de determinadas fuentes de emisión industriales o de otro tipo, lo que complementado con el estudio de la dirección del viento permite identificar posibles fuentes de dichos contaminantes (Pey et al., 2010). La relación entre los niveles de contaminantes individuales y la dirección del viento es habitualmente mostrada en forma de rosas de polución, que consisten en diagramas polares que muestran cómo la contaminación del aire depende de la dirección del viento (Eilers, 1991). Si una estación de muestreo de calidad del aire está influenciada por una fuente del contaminante medido, la rosa de polución mostrará un pico indicando hacia la fuente local (Eilers, 1991; Cosemans y Kretzschmar, 2004). El análisis

de rosas es una herramienta comúnmente usada en el aporte de fuentes a escala local (Lenschow et al., 2001; Rigby et al., 2006) para identificar fuentes locales puntuales (Fernández-Camacho et al., 2010; Henry et al., 2002; Sommerville et al., 1994). Sin embargo, no se puede despreciar el hecho de que las rosas de polución tienen una limitación inherente y es que se asume que la dirección del viento que se mide es idéntica al transporte del viento desde el foco emisor al foco receptor, lo que no siempre resulta cierto ya que el aire se puede desplazar en distintas direcciones según la altura en un mismo lugar, a lo que hay que añadir que la naturaleza turbulenta del viento provoca fluctuaciones en la dirección del viento en una región por lo que la misma puede ser un poco diferente a lo largo del recorrido, viéndose, incluso, engañosamente modificada por la presencia de edificios (Cosemans et al., 2008).

Además, las rosas de polución requieren datos de concentración de elevada resolución temporal debido a la variabilidad de la mayoría de los parámetros meteorológicos a lo largo del periodo de muestreo (Kretzschmar y Cosemans, 1979). Sin embargo, los niveles de los metales traza son normalmente determinados en muestras de PM₁₀ que han sido recogidas durante 24/48 horas, por lo que, para dar solución a esta situación, en la bibliografía se han encontrado distintas estrategias. Primeramente, datos de composición de partículas de alta resolución temporal se pueden obtener a partir de medidas directas de las partículas en los puntos de muestreo mediante espectrometría de aerosol (por ejemplo ATOFMS, espectrómetro de masas "Time-of-Flight") y ser graficado frente a los datos promedio de dirección del viento (Snyder et al., 2009) pero éstos presentan limitaciones por el coste y complejidad de estas técnicas analíticas (Perrino et al., 2010). Una segunda opción es usar datos de concentración de contaminantes de baja resolución temporal (por ejemplo 24 horas) y datos de dirección del viento de alta resolución temporal (por ejemplo 1 hora); así, Cosemans et al. (2008) emplearon rosas de polución modificadas para demostrar que las rosas de referencia de SO₂ a partir de datos horarios de concentración y dirección de viento son similares a las obtenidas a partir de rosas de polución modificadas computadas mediante métodos matemáticos a partir de datos de concentración de 24 horas y datos de dirección de viento de 1 hora. Gladtko et al. (2009) emplearon rosas de PM₁₀ y metales calculadas en un área industrial a partir de datos de sobre-concentración de 24 horas y datos de dirección de viento de 0,5 horas para localizar las emisiones de los focos individuales en una acería integral donde los datos de sobre-concentración fueron primeramente obtenidos sustrayendo los niveles de fondo de lugares no afectados por fuentes puntuales de las concentraciones medidas. Un tercer enfoque es usar los datos de concentración diaria y datos de dirección de

viento horarios para el cálculo de la contribución de cada sector de viento a las concentraciones de los elementos medidos, como se puede encontrar en los trabajos de Yatin et al. (2000) y Qin y Oduyemi (2003a), en los cuales se calcula la contribución fraccional de cada sector de viento a las concentraciones de los elementos medidos en el aerosol.

A modo de resumen, la bibliografía es unánime en el hecho de que la mejor resolución temporal da lugar a los resultados más veraces (Somerville et al., 1994, Gadtke et al., 2009; Snyder et al., 2009), sin embargo, en el caso de los metales pesados la disponibilidad de datos de concentración viene marcado por el muestreo del material particulado; en este trabajo, las muestras son suministradas por la Consejería de Medio Ambiente de Cantabria y abarcan periodos de muestreo de 24/48 horas. En este contexto, el objetivo de este capítulo es la identificación preliminar de las distintas fuentes de emisión de elementos traza que tienen una importante repercusión en la concentración y/o toxicidad del material particulado atmosférico en zonas afectadas por planes locales de calidad del aire en Cantabria debido a superaciones en los valores límite de PM10 mediante el empleo de métodos gráficos basados en variables meteorológicas, dirección y velocidad del viento.

4.2. Metodología experimental

4.2.1. Conceptos previos

A. Descomposición en sectores

Hay estudios en los que las rosas de polución consisten en la representación directa de las medidas individuales de concentración de un contaminante en un diagrama polar (Somerville et al., 1994), no obstante, el método más común consiste en agrupar los datos en intervalos de una amplitud determinada basándose en la dirección del viento (Henry et al., 2002).

La dirección del viento está medida entre 0° y 360° y la elección del número de sectores depende del autor y del objetivo del estudio. Por ejemplo, Rigby et al. (2006) manejan intervalos de 30° , Ragosta et al. (2002) emplean 16 sectores de $22,5^\circ$ cada uno, mientras que Snyder et al. (2009) y Gadtke et al. (2009) utilizan sectores de 10° . Para tomar esta decisión es importante tener en consideración que, tomar intervalos de pequeña amplitud puede llevar a información falsa debido a los rápidos cambios de las condiciones meteorológicas con el tiempo, especialmente si se trabaja con valores diarios, como es habitual en el caso de los metales pesados, pero resultan una herramienta útil para la identificación cualitativa de fuentes; en contraposición, cuando se emplean intervalos mayores se pueden evitar estos

problemas pero las rosas de polución no serían útiles para identificar fuentes individuales (Gladtko et al., 2009).

En este trabajo se decide emplear 36 sectores de 10° para tener una mayor precisión con las fuentes puntuales, conscientes de que se crearán algunos falsos picos que habrá que detectar y tener en cuenta en el análisis de las rosas de polución.

B. Tratamiento de datos previo

En la bibliografía se contempla el empleo de distintos tratamientos sobre los datos correspondientes a parámetros del viento con el propósito de evitar posibles outliers. Un outlier es un valor alto que no es típico en la distribución de frecuencia acumulada de los datos de una muestra, sin que esto se achaque a un error del proceso de muestreo y/o análisis (Cosemans et al., 2008).

Por una parte, se puede trabajar con la concentración de contaminante medida mediante la aplicación de un estadístico sencillo como el percentil 95 y/o 98 sobre dicha concentración (Cosemans y Kretzschmar, 2002) o sobre la multiplicación del número de datos que ha soplado el viento en una dirección en un día por la concentración de contaminante en ese día, como hacen Cosemans et al. (2008). De otro modo, Gladtko et al. (2009) emplean sobre-concentraciones calculadas mediante la sustracción a las concentraciones diarias medidas del valor correspondiente al nivel de fondo para eliminar dificultades derivadas de influencias locales y poder así identificar fuentes de emisión individuales.

Por otro lado, se puede optar por filtrar los datos de dirección del viento a través de su velocidad, eliminando aquellos datos cuya velocidad no haya sido representativa, lo que se denominan episodios de calma. Sin embargo, en la bibliografía no se encuentra un criterio generalizado para su aplicación, por ejemplo Somerville et al. (1994) emplean un valor de 0,4 m/s, Henry et al. (2002) 0,45 m/s y Snyder et al (2009) de 0,5 m/s de manera que por debajo de esos respectivos valores no se emplearían los valores de concentración en los cálculos posteriores. Adicionalmente, la escala de Beaufort establece como criterio de calma los valores por debajo de 0,28 m/s.

En este trabajo, se considerará como criterio de calma cuando la velocidad del viento sea inferior a 0,28 m/s de manera que se eliminarán de los cálculos aquellas concentraciones asociadas a velocidades de viento por debajo de dicho valor.

4.2.2. Procedimientos de análisis de los niveles de contaminantes en PM y la dirección del viento

4.2.2.1. Procedimientos de cálculo de rosas de polución a partir de datos de baja resolución temporal

Las concentraciones de metales pesados en aire ambiente están calculadas a partir de su contenido en filtros que han estado sometidos a muestreo durante 24 h por lo que es difícil su integración en modelos con datos meteorológicos para identificar el impacto individual de las fuentes puntuales debido a su baja resolución temporal (Snyder et al., 2009) ya que las condiciones meteorológicas pueden experimentar una gran variabilidad durante el tiempo de muestreo (Kretzschmar y Cosemans, 1979). Además, en muchos casos no es justificable el elevado coste que supone un muestreo de contaminantes con alta resolución temporal por lo que la construcción de rosas computadas a partir de concentraciones diarias cobra especial interés (Cosemans y Kretzschmar, 2002).

A continuación, se presentan dos procedimientos para la elaboración de rosas computadas para poder emplear concentraciones diarias de contaminante y valores horarios de dirección del viento.

A. Cálculo de rosa de polución ponderando la persistencia de la dirección del viento

Para poder emplear datos con baja resolución temporal Cosemans y Kretzschmar (2002) desarrollaron un procedimiento de rosas calculadas mediante simples modificaciones de ecuaciones basadas en el cálculo de la concentración promedio en los distintos sectores de dirección del viento a partir de datos de concentración de contaminante y de dirección de viento, ambos, con la misma resolución temporal (denominada rosa de referencia). Mediante este nuevo procedimiento se permiten introducir datos de baja resolución temporal, como son las concentraciones diarias del contaminante considerado, de modo que la rosa de polución

resultante sea similar y comparable a la rosa de referencia. Las rosas de polución ponderando la persistencia de la dirección del viento se calculan de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$C_{dd} = \frac{\sum_{j=1,n} p_j \cdot f_{dd,j} \cdot \alpha_j}{\sum_{j=1,n} f_{dd,j} \cdot \alpha_j} \quad \text{ec.4.1}$$

Donde:

dd = índice del sector de dirección del viento. El rango va desde 1 hasta 36 para sectores de 10°.

j = índice del día para el periodo bajo investigación.

n= número de días en el periodo para el que se construye la rosa.

C_{dd} = la concentración promedio para el sector de viento dd (ng/m³).

p_j = la concentración medida el día j (ng/m³).

f_{dd,j} = la frecuencia en que el viento sopla desde el sector dd.

α_j = función del peso basada en la persistencia del vector del viento durante el día j. Se calcula como el inverso del número de sectores en los que ha soplado el viento ese día.

La incorporación del coeficiente α_j es aconsejable ya que cuando se emplea la concentración diaria de contaminante se debe tener en cuenta si las direcciones en las que ha soplado el viento ese día han sido variables o estacionarias, ponderando así la persistencia del viento. De modo que, si ese día el viento ha soplado en la misma dirección, o en un pequeño intervalo, pesa más ese sector en el cálculo de la concentración diaria que si el viento se hubiera distribuido por todas las direcciones.

B. Cálculo de rosa de polución ponderando el peso de la concentración diaria de contaminante

Otro procedimiento para el cálculo de rosas computadas mediante datos de baja resolución temporal fue publicado por Cosemans y Kretzschmar (2004), rosas de polución ponderando el peso de la concentración diaria de contaminante calculado de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$C_i = \frac{\sum_j w_{i,j} \cdot c_j}{\sum_j w_{i,j}} \quad \text{ec.4.2}$$

$$w_{i,j} = (n_{i,j})^m, m > 0 \quad \text{ec.4.3}$$

Donde:

i = índice del sector de dirección del viento. El rango va desde 1 hasta 36 para sectores de 10°.

j = índice del día para el periodo bajo investigación.

C_i = concentración promedio para el sector de viento i (ng/m³).

c_j = concentración diaria del contaminante en el día j (ng/m³).

w_{i,j} = factor de peso que se asigna al sector de dirección de viento i en el día j.

n_{ij} = el número de horas que el viento sopla desde el sector de dirección de viento i en el día j.

m = un valor entero.

La ponderación de la concentración diaria de contaminante pretende dar mayor importancia a las direcciones en las que más ha soplado el viento pero no tiene en cuenta en cuantos sectores ha soplado el viento, sino que, aumenta la relevancia del sector en el que ha soplado el viento durante mayor número de horas el día j.

C. Validación de las rosas de polución elaboradas a partir de datos de baja resolución temporal empleando rosas de referencia

De cara a observar la validez e idoneidad de los algoritmos empleados para datos de concentración con baja resolución temporal, como es el caso de los elementos traza (ec.4.1 y ec.4.2) se ha desarrollado un procedimiento de chequeo de rosas calculadas para un contaminante mayoritario cuyas concentraciones diarias y horarias se encuentran disponibles. En primer lugar se elabora una **rosa de referencia** para el contaminante mayoritario considerado, que es construida a partir de datos de concentración de contaminante y de dirección de viento de alta resolución temporal. Así se pueden encontrar rosas de referencia quinceminutales, treintaminutales y horarias, siendo estas dos últimas las más habituales. En

este caso, las rosas de polución están bien definidas matemáticamente y su computación es sencilla (Cosemans y Kretzschmar, 2002).

En el trabajo de Cosemans y Kretzschmar (2004) se desarrolla la siguiente ecuación cuyo objetivo es calcular la concentración promedio en los distintos sectores de dirección del viento a partir de datos de concentración de contaminante y de dirección de viento, ambos, con la misma resolución temporal.

$$\bar{C}_i = \frac{\sum_j n_{ij} \cdot \bar{c}_{ij}}{n_i} \quad \text{ec.4.4}$$

Donde:

i = índice del sector de dirección del viento. El rango va desde 1 hasta 36 para sectores de 10°.

j = índice del día para el periodo bajo investigación.

\bar{C}_i = la concentración promedio del contaminante durante las horas que el viento sopla desde el sector i durante el periodo de interés (ng/m³).

\bar{c}_{ij} = la concentración promedio del contaminante en el día j cuando el viento sopla desde el sector i (ng/m³).

n_{ij} = el número de horas en que el viento sopla desde la dirección del sector i el día j.

n_i = el número de horas en que el viento sopla desde la dirección del sector i durante todo el periodo.

Por tanto, para resolver la ec.4.4 sólo se necesita conocer la concentración de cada contaminante con alta resolución temporal (por ejemplo, horaria) así como su dirección del viento asociada.

De esta manera la rosa de referencia se obtiene graficando en un diagrama polar las concentraciones promedio obtenidas para cada sector. Una vez calculada la rosa de referencia se comparará con las rosas de polución computadas, es decir las rosas de polución ponderando la persistencia de la dirección del viento y ponderando el peso de la concentración diaria de contaminante (figura 4.2). Todas las rosas se calcularán en el mismo

periodo de tiempo, para el mismo contaminante y para la misma estación por lo que la única diferencia es la resolución temporal de los datos de entrada.

A pesar de que se dispone de datos en intervalos de hasta quince minutos para los contaminantes mayoritarios, que es por tanto la máxima resolución temporal con la que se podría realizar la rosa de referencia, en este trabajo se emplearan datos horarios para poder abarcar un mayor periodo de estudio, como mínimo rosas anuales.

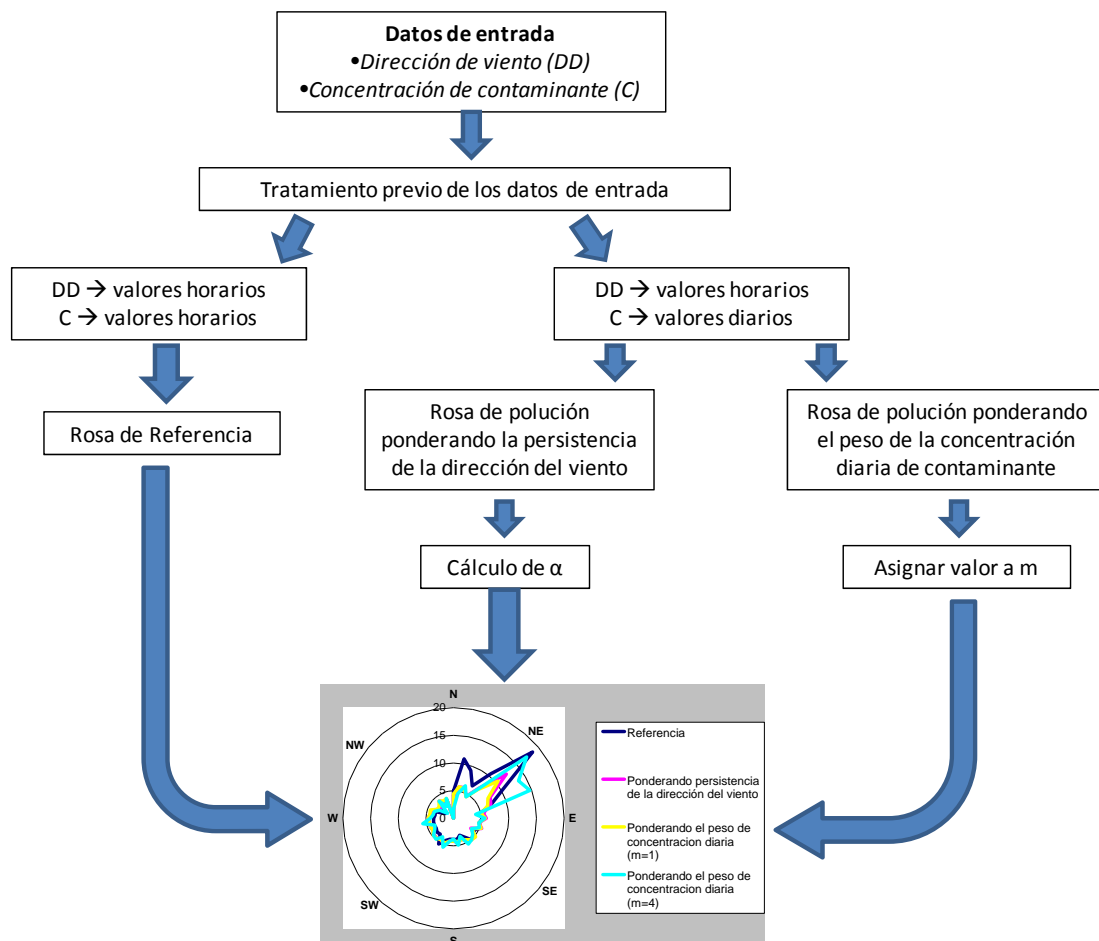


Figura 4.2. Esquema seguido para comprobar la validez de los algoritmos empleados para datos de concentración con baja resolución temporal.

Para dar validez a las rosas computadas, éstas deben cumplir una serie de criterios (Cosemans et al., 2008):

- Los picos deben estar en las mismas direcciones que en la rosa de referencia.
- El valor de los picos debe ser comparable en magnitud.

- No deben tener picos donde no los tiene la rosa de referencia.

El estudio se ha realizado con varios contaminantes mayoritarios (SO_2 , H_2S y PM_{10}) en diferentes estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria, aunque sólo se mostrarán los resultados para el SO_2 en el año 2008 en las 3 estaciones de la Red situadas en Torrelavega: Zapatón, Barreda y Minas.

A continuación, las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 representan las rosas de referencia y las rosas ponderadas con la persistencia de la dirección del viento o con el peso de la concentración diaria de contaminante en la misma gráfica para cada una de las estaciones, de manera que se pueda comprobar visualmente la validez de los algoritmos con valores diarios como datos de entrada. Cabe detallar que se utilizarán los datos de concentración proporcionados por las estaciones de calidad del aire pero ninguna de ellas registra parámetros meteorológicos, por lo que es necesario recurrir a una tercera estación denominada CIMA situada entre las estaciones y, aproximadamente, a 1 km de distancia de cada una de ellas.

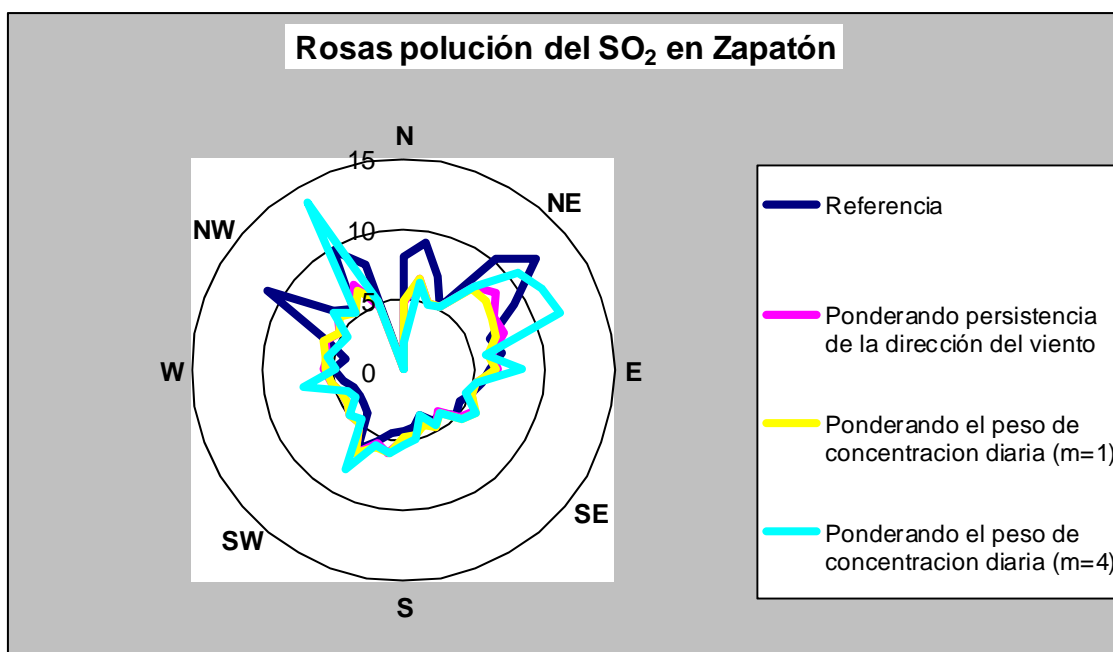


Figura 4.3. Gráfica comparativa de las rosas a partir de datos en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 en la estación de Zapatón durante el año 2008.

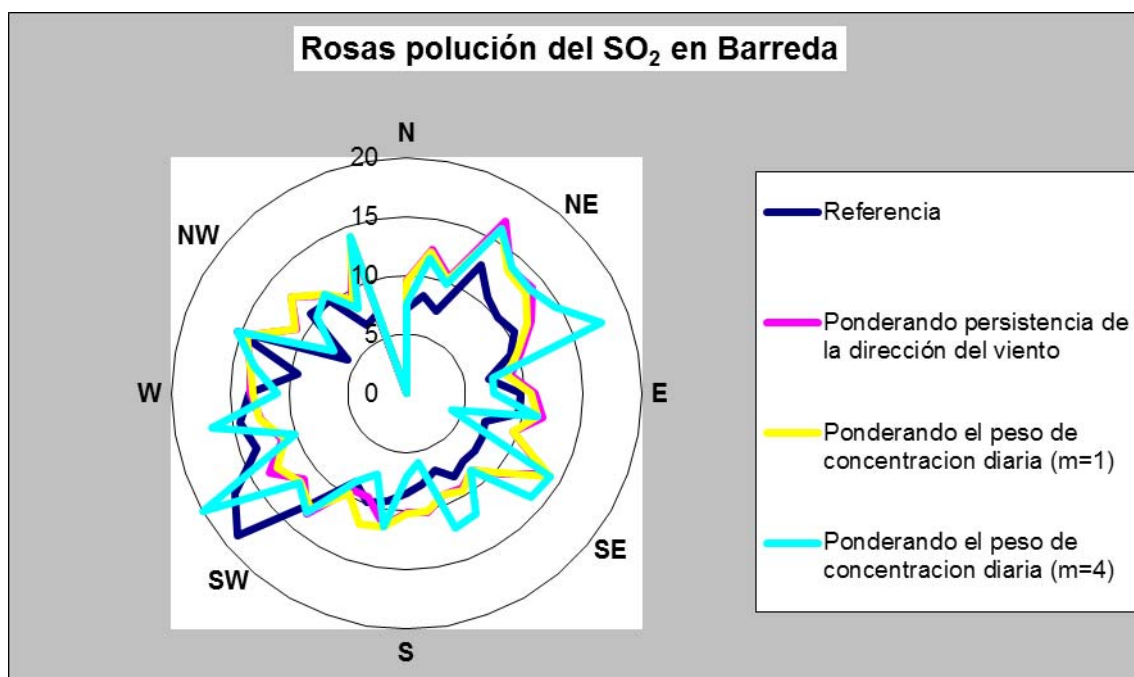


Figura 4.4. Gráfica comparativa de las rosas a partir de datos en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO₂ en la estación de Barreda durante el año 2008.

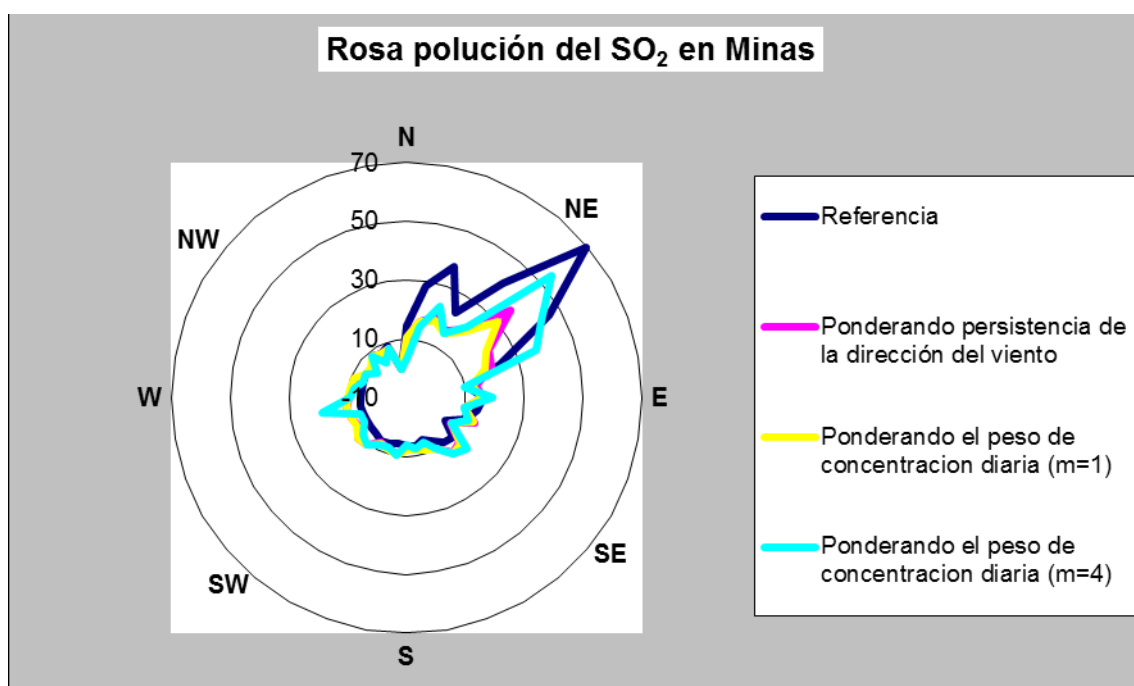


Figura 4.5. Gráfica comparativa de las rosas a partir de datos en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO₂ en la estación de Minas durante el año 2008.

En las figuras anteriores se observa que los algoritmos a partir de datos diarios dan lugar a rosas de polución similares, aunque no reflejan la rosa de referencia con total fidelidad.

Sin embargo, se puede considerar que pueden ser útiles a efectos cualitativos para definir la posible localización de las fuentes de emisión.

De entre las rosas computadas, se recurrirá a las rosas ponderadas con la persistencia de la dirección del viento para la representación de las concentraciones de 24 y/o 48 horas de metales pesados y datos horarios de dirección del viento, ya que dando resultados semejantes se trata de un algoritmo más sencillo que aquel que pondera la concentración diaria de contaminante.

4.2.2.2. Otros procedimientos gráficos basados en la frecuencia de la dirección del viento

En este marco, es importante tener en consideración que la contribución de las emisiones desde distintos lugares a las concentraciones registradas en un punto de muestreo concreto no sólo es función de la concentración promedio procedente de cada sector del viento, sino también, de la frecuencia superficial de éste, lo que hace que las frecuencias del flujo de viento desde distintos sectores sean particularmente importantes durante los días con baja velocidad de viento debido a que, en estos casos, las masas de aire son bastante uniformes y, como consecuencia, las concentraciones de los elementos no cambian desde un sector a otro (Yatin et al., 2000).

Así, Yatin et al. (2000) calcularon la contribución fraccional de cada sector de viento a las concentraciones medidas de distintos elementos en el material particulado en Ankara, Turquía, para analizar la posible dirección de las fuentes. Seguidamente, Qin y Oduyemi (2003a) identificaron de manera aproximada la posible dirección de la fuente que afecta a los niveles de PM₁₀ en Dundee, Reino Unido, mediante la comparación de la contribución promedio de los sectores de viento a las concentraciones de especies químicas con las frecuencias promedio de la dirección del viento. Las contribuciones promedio de los sectores de viento a las concentraciones pueden calcularse empleando la siguiente fórmula (Qin y Oduyemi, 2003a).

$$E_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^N C_{ik} \cdot P_{ij}}{\sum_{i=1}^N C_{ik}} \quad \text{ec.4.5}$$

Donde:

E_{jk} = la contribución promedio de la dirección del viento j a la especie química k (%)

C_{ik} = la concentración de la especie química k en la muestra i (ng/m³)

P_{ij} = la frecuencia de la dirección de viento j durante el periodo de la muestra i (%)

N = el número de muestras

La contribución promedio del sector de viento a la especie química (E_{jk}) podría ser mayor que la frecuencia promedio de la dirección del viento (AWF), lo que significa que la contribución de las fuentes de emisión de esa especie situadas en esa dirección es mayor que el nivel promedio, por lo que dichas fuentes contribuirían de manera relevante a esa especie en esa dirección. Inversamente, en el caso de que la contribución promedio del sector de viento a una especie química (E_{jk}) sea menor que la frecuencia promedio de viento de dicha dirección, la contribución de las fuentes situadas en esa dirección sería menor que el nivel promedio y la contribución de dichas fuentes a esa especie sería débil (Qin y Oduyemi, 2003a).

Ali-Khodja et al. (2008) calcularon la contribución promedio de los sectores de viento basándose en la metodología descrita por Qin y Oduyemi (2003a) de diferentes especies químicas en material particulado representando los resultados obtenidos mediante tablas. En este trabajo, las distribuciones promedio de la frecuencia de la dirección del viento (AWF) y las contribuciones promedio del sector de viento a cada elemento traza (E_{jk}) se representarán mediante diagramas polares de forma absoluta y relativa para mejorar la discusión acerca de la contribución de posibles fuentes de emisión en el área de estudio.

4.3. Discusión sobre los métodos gráficos

Para llevar a cabo la discusión acerca de los métodos gráficos basados en las metodologías explicadas anteriormente se llevarán a cabo dos etapas.

Inicialmente, los resultados de aplicar el procedimiento basado en la frecuencia de la dirección del viento desarrollado por Yatin et al. (2000) y Qin y Oduyemi (2003a) se representarán de dos modos diferentes mediante diagramas polares de manera que se pueda mejorar la discusión acerca de la posible identificación de las fuentes de emisión que contribuyen a los niveles de determinados contaminantes en el aire ambiente.

Posteriormente, una vez comprobada la validez de las rosas computadas a partir de datos diarios de concentración de contaminante, se procederá a su aplicación a las concentraciones de 24 y/o 48 horas de metales pesados medidos en las distintas áreas de interés del presente estudio, para, finalmente, compararlo con los gráficos anteriores.

Para ello, se recurrirá a aquellos metales pesados seleccionados como trazadores en el capítulo 2 y otros elementos que se consideren característicos de cada zona de estudio. En este apartado 4.3 no se pretende identificar las posibles fuentes de los contaminantes estudiados, sino discutir las diferencias y/o similitudes entre los procedimientos gráficos descritos para las tres zonas de estudio. Posteriormente, en el apartado 4.4 se discutirá la

utilidad de estos diagramas polares para la identificación de fuentes locales, presentando dichos diagramas sobre los mapas de las tres áreas de estudio.

4.3.1. Los Corrales de Buelna

En Los Corrales de Buelna se puede identificar el sector metalúrgico como la principal actividad industrial destacando dos importantes instalaciones de fundición de hierro para la industria del automóvil, sin embargo, en el diagrama triangular mostrado en el capítulo 2 del presente trabajo no se pudo identificar un trazador claro que domine los niveles de metales pesados en el aire ambiente de esta localización. No obstante, se puede destacar el Pb ya que, a pesar de encontrarse en niveles similares en los 3 emplazamientos sujetos a estudio, parece que es más relevante en Los Corrales de Buelna, además de considerarse como uno de los metales propios de emisiones debidas a la actividad metalúrgica (Moreno et al., 2006), por lo que se tomará como trazador.

Además, el Plan de Mejora de la Calidad del Aire en el municipio de Los Corrales de Buelna para PM₁₀ destaca los elevados niveles de Zn medidos en inmisión (GC, 2007), lo que se asocia, principalmente, a la actividad metalúrgica (Moreno et al., 2006). Este hecho se ve reforzado con la correlación existente entre Pb-Zn ($r=0,6$; $p<0,01$), por lo que también se tomará el Zn como elemento trazador en este trabajo.

Para la discusión acerca de las distintas metodologías gráficas en Los Corrales de Buelna se recurre a los valores de 48 y 24 horas de Pb y Zn medidos en los periodos 2008-2009-2010 y 2009-2010 respectivamente, junto con los valores horarios de dirección y velocidad del viento registrados en la misma estación de medida.

Las contribuciones promedio de la dirección del viento a las concentraciones de Pb y Zn en Los Corrales de Buelna calculadas de acuerdo a la ec.4.5 se grafican en diagramas polares junto con el AWF (Figuras 4.6a,c). Seguidamente, se representa el ratio entre la contribución promedio de cada dirección del viento al metal traza y la frecuencia promedio de la dirección del viento, es decir $E_{j,k}/AWF$ (Figuras 4.6b,d).

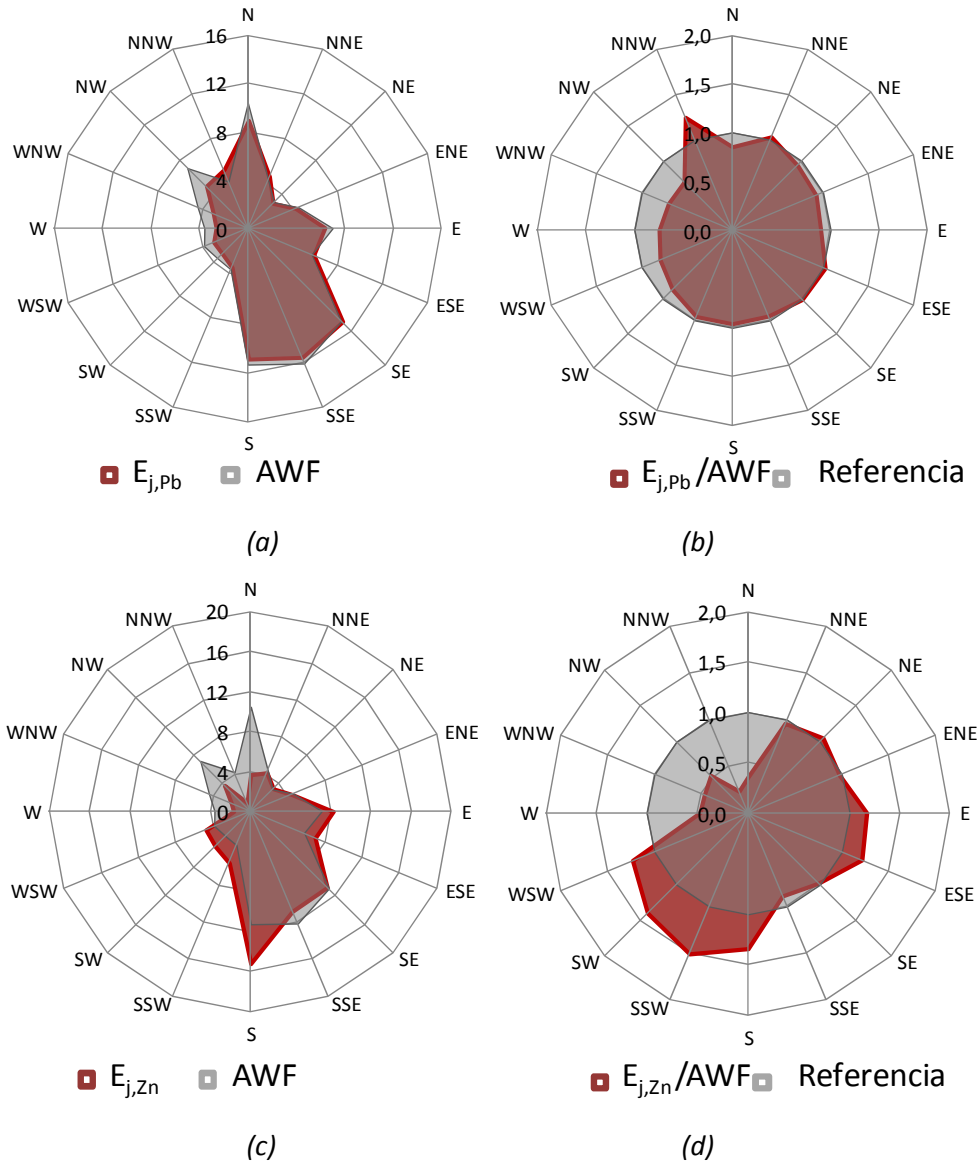


Figura 4.6. Procedimientos gráficos basados en la evaluación de los niveles de Pb y Zn y datos de dirección del viento en Los Corrales de Buelna: a) $E_{j,Pb}$ (%) y AWF (%); b) ratio $E_{j,Pb}/AWF$; c) $E_{j,Zn}$ (%) y AWF (%); d) ratio $E_{j,Zn}/AWF$.

Inicialmente, para el Pb se observa en la figura 4.6a que la máxima contribución a la concentración de Pb tiene lugar en dirección SSE, pero también es la dirección que presenta la mayor frecuencia de vientos, por lo que en la representación del ratio $E_{j,Pb}/AWF$ todo el sector SE posee un valor del ratio próximo a 1, mientras que en esta representación aparece un pico en la dirección NNW que indicaría una fuente de plomo. Para el Zn se observa como la máxima contribución a los niveles de Zn tiene lugar en la dirección S, siendo superior a la frecuencia del viento, por lo que indicaría la presencia de una fuente en esa dirección. Sin embargo, en la representación del ratio $E_{j,Zn}/AWF$ (Figura 4.6d) destaca la contribución procedente de los

sectores SW y E, debido fundamentalmente a una baja frecuencia de vientos de ambas direcciones y a unas contribuciones notables de Zn en las mismas.

Posteriormente, se han comparado en la Figura 4.7 los gráficos de los ratios $E_{j,\text{metal}}/AWF$ con las rosas de polución computadas con la ec.4.1, que han sido ponderadas con la persistencia de la dirección del viento. Así, la rosa del plomo (Figura 4.7b) muestra los mayores picos en la dirección SE, estando en general bastante uniformemente distribuida. Para el caso del Zn, el mayor pico de la rosa de polución (Figura 4.7d) tiene lugar en la dirección S, presentando una notable contribución desde el sector E hasta el SW.

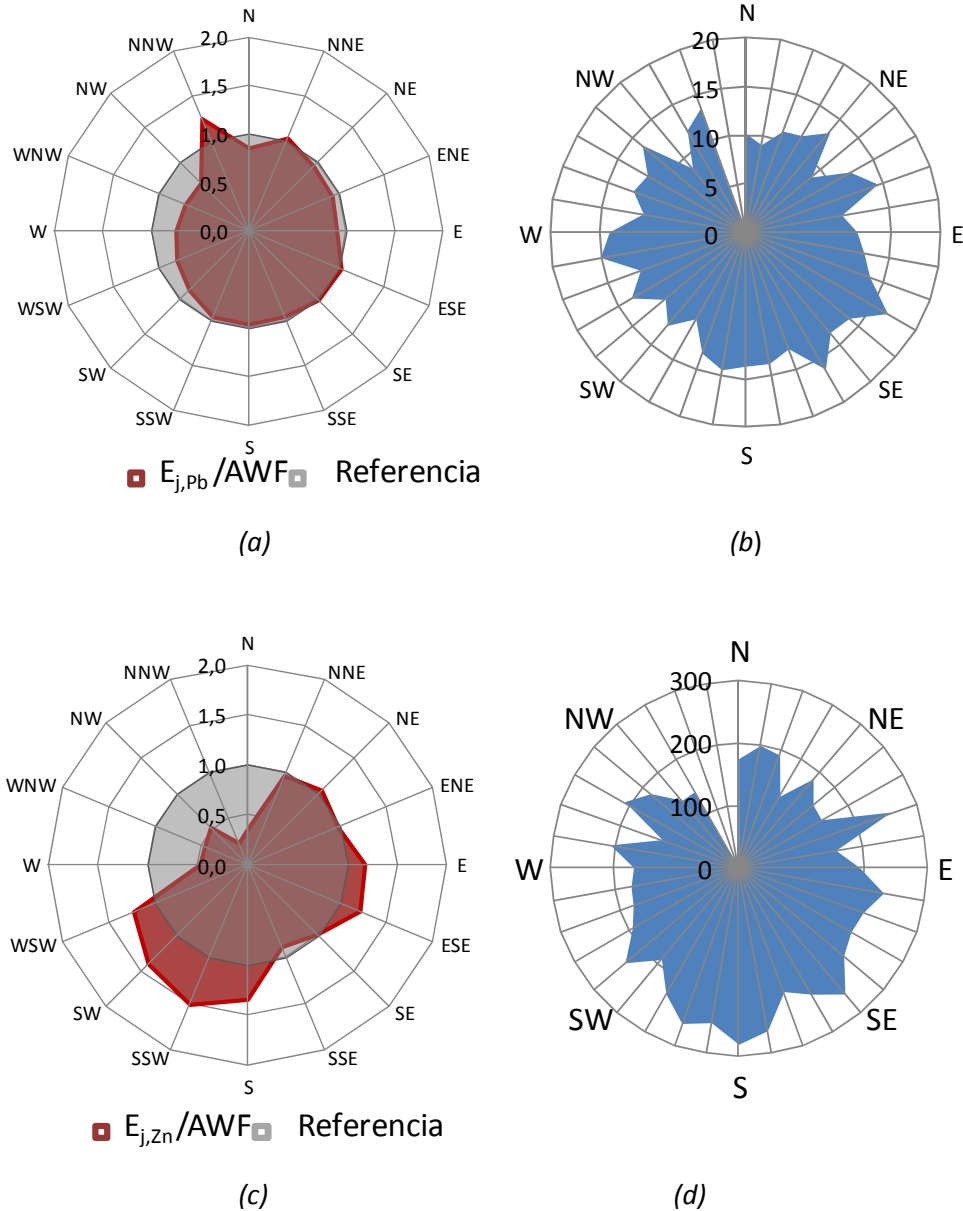


Figura 4.7. Procedimientos gráficos basados en la evaluación de los niveles de Pb y Zn y datos de dirección del viento en Los Corrales de Buelna: a) ratio $E_{j,Pb}/AWF$; b) rosas computadas de Pb (ng/m^3); c) ratio $E_{j,Zn}/AWF$; d) rosas computadas de Zn (ng/m^3).

4.3.2. Torrelavega

Torrelavega es la segunda área urbana más grande de Cantabria la cual, soporta una importante actividad industrial donde se puede destacar la presencia de instalaciones papeleras y químicas con un intensivo uso de combustibles fósiles. En este municipio se ubican cuatro estaciones de la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria de las cuales tres miden los niveles de contaminantes y una se encarga del registro de los parámetros

meteorológicos. Para este estudio, se tienen valores de 24/48 horas de metales pesados de la estación de Barreda, catalogada como urbana-fondo pero que también tiene una notable influencia industrial y de tráfico, en el periodo 2008-2009-2010 que se compaginarán con los datos meteorológicos de la estación denominada CIMA, localizada a 1 km SW de la primera, la cual es considerada representativa de las condiciones atmosféricas del municipio (GC, 2012a).

Como se mostró en el diagrama triangular del capítulo 2, el Cr y el Cu pueden considerarse los metales pesados característicos de la zona, por lo que se tomarán como trazadores para el presente estudio.

Las diferentes maneras de representar las contribuciones promedio de la dirección del viento a las concentraciones de Cr y Cu en Barreda calculadas de acuerdo a la ec.4.5 se representan en la Figura 4.8.

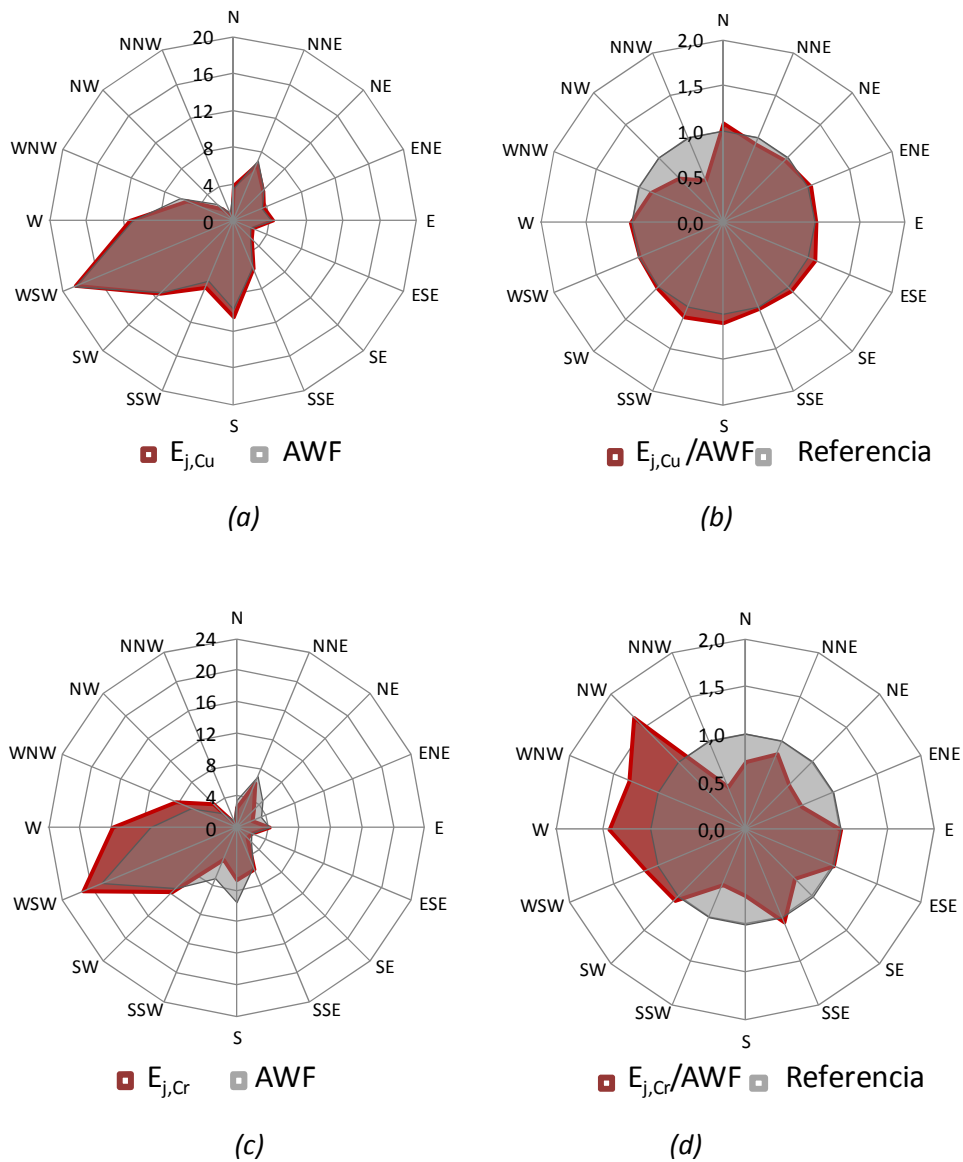


Figura 4.8. Procedimientos gráficos basados en la evaluación de los niveles de Cr y Cu y datos de dirección del viento en Barreda: a) $E_{j,Cu}$ (%) y AWF (%); b) ratio $E_{j,Cu}/AWF$; c) $E_{j,Cr}$ (%) y AWF (%); d) ratio $E_{j,Cr}/AWF$

Cuando se representa $E_{j,Cu}$ en un gráfico polar se observa un fuerte pico en dirección WSW, pero una vez representado junto a la frecuencia de vientos (AWF), ambos se solapan completamente (Figura 4.8a); así, la representación del ratio $E_{j,Cu}/AWF$ muestra que no hay ninguna dirección predominante que contribuya a los niveles de Cu, por lo que este contaminante estaría homogéneamente distribuido.

En cambio, a pesar de que, de igual manera, el Cr presenta gráficos similares de $E_{j,Cr}$ y AWF (Figura 4.8c), el pico en la dirección WSW de $E_{j,Cr}$ es notablemente mayor que el de AWF,

por lo que cuando se representa el ratio $E_{j,Cr}/AWF$ (Figura 4.8d), la influencia de la dirección del viento queda mitigada.

Los diagramas de la Figura 4.8 muestran claramente la fuerte influencia que puede tener la dirección del viento sobre los resultados, con una marcada predominancia de vientos de componente W (Figura 4.9), característico del municipio, de manera que las brisas son canalizadas por la cuenca del río Besaya en dirección al mar (GC, 2012a). Por ello, parece más conveniente el empleo de diagramas polares basados en ratios que eviten dicha influencia y, por tanto, facilite su interpretación a la hora de identificar la dirección de las fuentes de emisión.

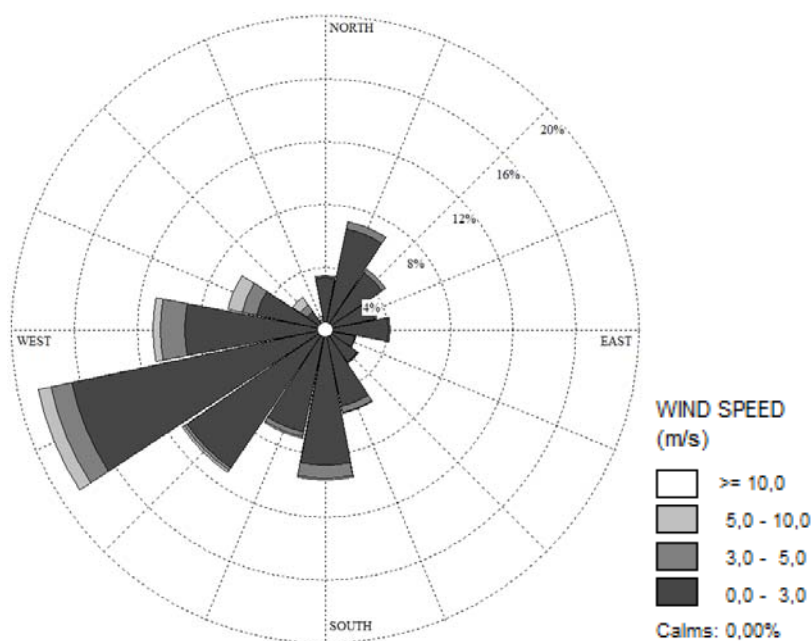


Figura 4.9. Rosa de viento del periodo de muestreo en Torrelavega (2008-2009-2010).

Acto seguido se comparan los diagramas polares basados en el ratio de la contribución promedio de cada dirección del viento al respectivo metal traza, $E_{j,k}$ ($E_{j,Cr}$ y $E_{j,Cu}$), y AWF, con las rosas de polución computadas basadas en el trabajo de Cosemans y Kretzschmar (2002) de acuerdo a la ec.4.1 mediante la Figura 4.10.

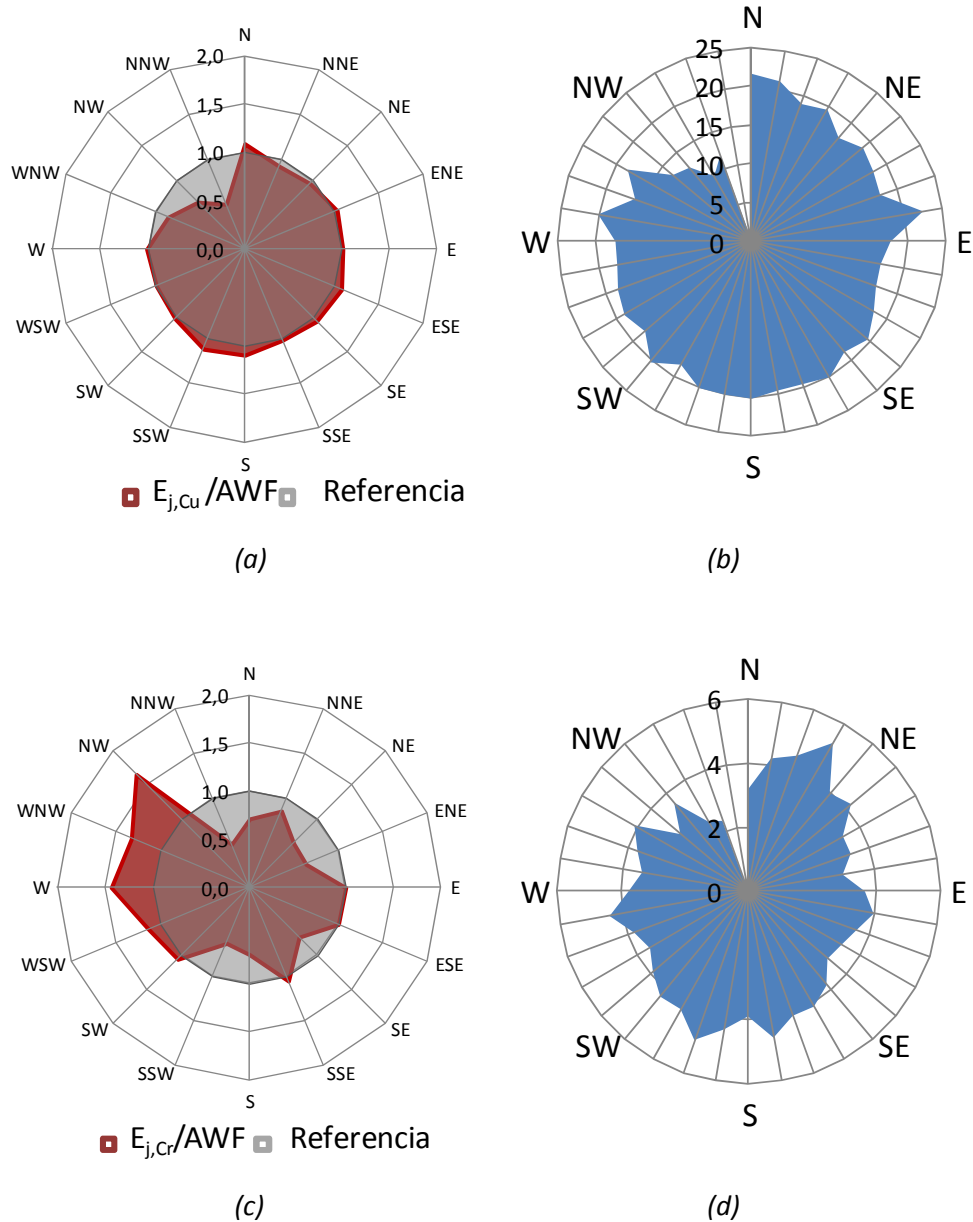


Figura 4.10. Procedimientos gráficos basados en la evaluación de los niveles de Cr y Cu y datos de dirección del viento en Barreda: a) ratio $E_{j,Cu}/AWF$; b) rosas computadas de Cu (ng/m^3); c) ratio $E_{j,Cr}/AWF$; d) rosas computadas de Cr (ng/m^3).

De la comparación entre ambas metodologías se pueden sacar las mismas conclusiones para el caso de Cu, es decir, se obtiene una rosa uniformemente distribuida; en cambio, los diagramas correspondientes al Cr (Figuras 4.10c,d) conducen a diferentes interpretaciones. Para el caso del Cr, la Figura 4.10c presenta una mayor contribución de fuentes ubicadas en la zona oeste, mientras que la Figura 4.10d muestra también un pico en dirección N-NE, que no se observa en las representaciones anteriores.

4.3.3. Camargo

El municipio de Camargo se encuentra situado en el área de Cantabria con mayor densidad de población, el arco de la bahía de Santander. Además, este municipio no sólo soporta una importante actividad urbana, sino que, también, se ve afectado por la actividad industrial situada a lo largo del arco de la bahía donde destacan instalaciones de fabricación de ferroaleaciones, siderúrgicas y plantas de transformación de metal.

En Camargo se ubica una estación perteneciente a la Red de Control y Vigilancia de la Calidad del Aire de Cantabria denominada Cros, sin embargo, durante el estudio no se dispuso de muestras de dicho punto si no de la estación de Guarnizo situada a menos de 2 km S de la estación de Cros, por lo que se toma como representativa de la calidad del aire del municipio (GC, 2012b).

De acuerdo al diagrama triangular del capítulo 2, el Mn puede considerarse como el trazador más característico de la zona, contaminante destacado en el Plan de Mejora de la Calidad del Aire para partículas PM₁₀ en Camargo por sus elevadas concentraciones, lo que fue atribuido a la instalación de fabricación de ferroaleaciones especializada en la producción de aleaciones de manganeso. Además, dicho elemento es considerado trazador de las emisiones de este tipo de industrias (Ledoux et al., 2006).

Adicionalmente, a pesar de no haber sido detectado como trazador, la fuerte correlación existente entre Mn-Fe ($r=0,79$; $p<0,01$) hace que se asocie el Fe a la misma fuente de emisión que el Mn, la instalación de ferroaleaciones, ya que tanto el ferromanganeso como el silicomanganeso presentan elevados contenidos de hierro. Por otro lado, la presencia de empresas siderúrgicas situadas a 4 km aproximadamente al norte del punto de medida hace pensar que se pueda apreciar su impacto en la calidad del aire del municipio, por lo que se tomará también el Zn como trazador de este tipo de actividad ya que se trata de un elemento típico del perfil de emisiones de estas instalaciones (Querol et al., 2007), lo que sumado a la relación existente entre Zn-Fe ($r=0,43$), refleja que parte del material particulado puede proceder de dichas emisiones (Ledoux et al., 2006).

En la Figura 4.11 se muestran las dos formas de representar las contribuciones promedio de la dirección del viento a las concentraciones de los elementos mencionados en la

estación de Guarnizo calculadas de acuerdo a la ec.4.5 con datos correspondientes a 2008 y 2009 para el Mn y a 2009 para Fe y Zn.

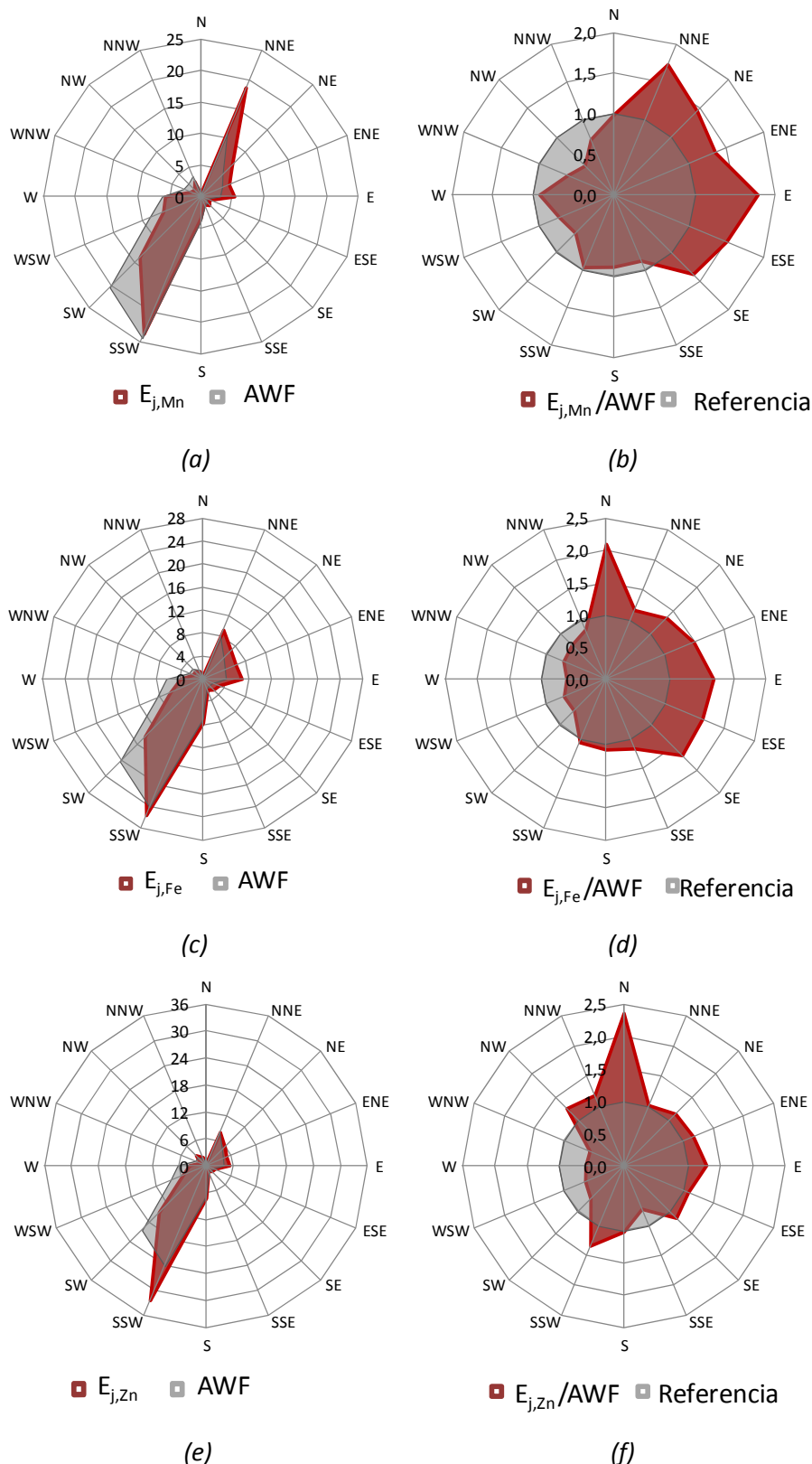


Figura 4.11. Procedimientos gráficos basados en la evaluación de los niveles de Mn, Fe y Zn y datos de dirección del viento en Guarnizo: a) $E_{j,Mn}$ (%) y AWF (%); b) ratio $E_{j,Mn}/AWF$; c) $E_{j,Fe}$ (%) y AWF (%); d) ratio $E_{j,Fe}/AWF$; e) $E_{j,Zn}$ (%) y AWF (%); f) ratio $E_{j,Zn}/AWF$.

Como se puede ver en la Figura 4.11, se obtienen diferentes situaciones a la hora de comparar las dos formas de representar la contribución promedio de los sectores de viento a las concentraciones de los trazadores seleccionados. Primeramente, en el caso del Mn se pueden obtener similares conclusiones de ambos diagramas polares ya que $E_{j,Mn}$ es claramente mayor que AWF en el sector NE-E, como se puede ver en las Figuras 4.11a,b. Seguidamente, a pesar de que el Fe presenta gráficos casi solapados de $E_{j,Fe}$ y AWF (Figura 4.11c) cuando se representa el ratio $E_{j,Fe}/AWF$ (Figura 4.11d), de manera que la influencia de la dirección del viento queda atenuada, sobresale la contribución del Fe hacia el N y los sectores del NE al SE, indicando las posibles zonas donde se sitúan las fuentes de emisión de dicho elemento. Los gráficos del Zn son similares a los del Fe (Figura 4.11e,f), lo que indicaría que son emitidos principalmente por las mismas fuentes, aunque en la representación de $E_{j,Zn}/AWF$ se observa además de los picos detectados para el Fe, un pequeño pico señalando en dirección SSW.

De manera general, se puede concluir que el patrón de viento característico de la zona juega un papel importante en la interpretación de los resultados obtenidos, ya que la dirección de viento predominante durante el periodo de estudio es SW, como se observa en la Figura 4.12, lo que puede enmascarar la ubicación de posibles fuentes de emisión, por lo que el empleo de gráficos polares basados en el ratio $E_{j,k}/AWF$ dará lugar a una interpretación más sencilla.

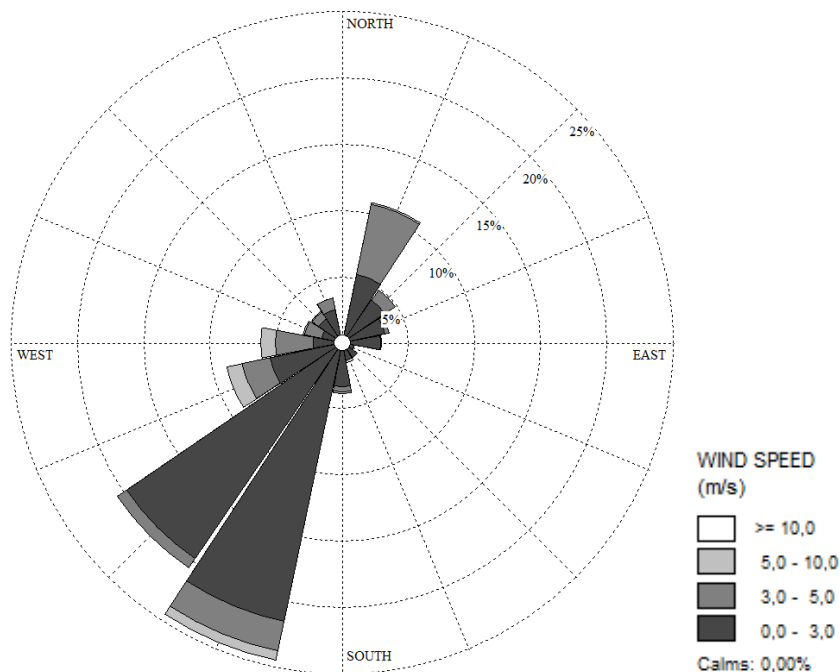


Figura 4.12. Rosa de viento del periodo de muestreo en Camargo (2008-2009).

Como en las ubicaciones anteriores, en la Figura 4.13 se comparan los diagramas polares basados en el ratio de la contribución promedio de cada dirección del viento al respectivo metal traza, $E_{j,k}$ ($E_{j,Mn}$, $E_{j,Fe}$ y $E_{j,Zn}$), y AWF, con las rosas de polución computadas basadas en el trabajo de Cosemans y Kretzschmar (2002) de acuerdo a la ec.4.1.

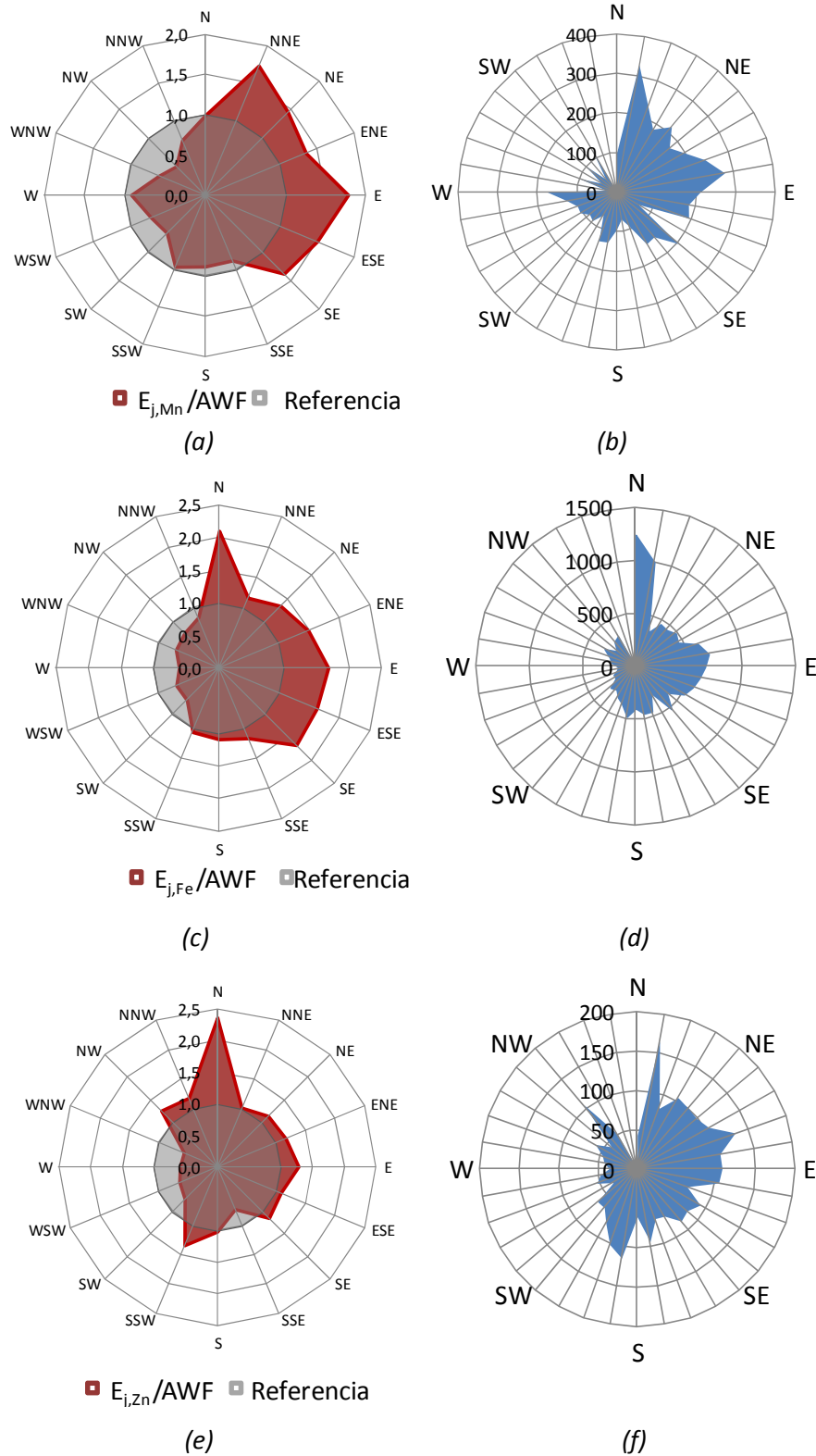


Figura 4.13. Procedimientos gráficos basados en la evaluación de los niveles de Mn, Fe y Zn y datos de dirección del viento en Guarnizo: a) ratio $E_{j,Mn}/AWF$; b) rosas computadas de Mn (ng/m^3); c) ratio $E_{j,Fe}/AWF$; d) rosas computadas de Fe (ng/m^3); e) ratio $E_{j,Zn}/AWF$; f) rosas computadas de Zn (ng/m^3).

La comparación de los diagramas polares de los ratios $E_{j,Mn}/AWF$ y $E_{j,Fe}/AWF$ (Figuras 4.13a,c) con sus respectivas rosas computadas basadas en el procedimiento de Cosemans y Kretzschmar (2002) (Figuras 4.13b,d) llevan a conclusiones similares ya que ambos indican que la mayor fuente de contribución a los niveles de Mn y Fe se encuentra en la dirección NE-SE. En cambio, para el Zn, se obtiene alguna diferencia entre ambos gráficos que se puede atribuir al viento ya que las dos concentraciones más elevadas del periodo de estudio son los únicos días en los que hubo viento con componente N, por lo que apenas toma relevancia en las rosas computadas (Figura 4.13f) mientras que sí destaca en el gráfico polar en el que se ha mitigado la influencia de la dirección del viento (Figura 4.13e).

A modo de resumen se puede considerar que todos los métodos gráficos aplicados son válidos resaltando que cada uno de ellos presenta alguna peculiaridad. Por una parte, comparando entre las dos formas de representar la contribución promedio de los sectores de viento a un contaminante es importante tener presente que, cuando se representa el ratio $E_{j,k}/AWF$ se facilita la identificación de las fuentes de emisión, aunque se pierde la información que aporta la rosa de vientos del lugar, que sin lugar a dudas, puede resultar fundamental de cara a la interpretación de los resultados. También debe considerarse que la representación del ratio $E_{j,k}/AWF$ puede llevar a la obtención de falsos picos cuando la frecuencia de vientos en un sector es muy baja, con lo que en estos casos, se podrían emplear ambos métodos gráficos para complementar la discusión acerca de la influencia de las fuentes (Ruiz et al., 2013).

Por otra parte, el empleo de rosas de polución computadas a partir de datos de concentración de baja resolución temporal y datos de dirección del viento de alta resolución temporal sigue siendo una alternativa válida para el estudio de fuentes, conduciendo, en general, a interpretaciones similares.

4.4. Aplicación de los métodos gráficos seleccionados a las áreas de estudio

Del apartado anterior se puede concluir que los métodos gráficos más apropiados para la posible identificación de fuentes de emisión en Cantabria fueron los diagramas polares del ratio $E_{j,k}/AWF$ así como las rosas computadas basadas en el procedimiento de Cosemans y Kretzschmar (2002), por lo que ambos diagramas se integrarán en los mapas de cada municipio en las que se ubicarán las principales fuentes puntuales de metales para, así, ampliar la discusión acerca de la identificación de las fuentes de emisión más importantes de cada lugar.

4.4.1. Los Corrales de Buelna

En Los Corrales de Buelna se sitúa una estación de medida donde se recogen tanto las concentraciones de contaminantes como los parámetros meteorológicos, CORR. En el apartado anterior se propusieron como trazadores el Pb y el Zn, por lo que se representarán y discutirán a continuación los diagramas polares de estos metales (ver figuras 4.14 a 4.18).

Se ha realizado un estudio previo de las fuentes puntuales de emisión de metales a la atmósfera más representativas de Los Corrales de Buelna; así, en las figuras 4.14 a 4.18 se pueden diferenciar dos áreas industriales, **A1**, que consta de una fundición de hierro y aluminio y una instalación de componentes para automoción donde una de las etapas consiste

en el tratamiento superficial mediante zincado de las piezas, lo que hace que dicha instalación tenga un valor límite de emisión de Zn; y **A2** compuesto por una instalación de fundición de hierro mediante horno de cubilote y una empresa de trefilado de alambre de acero que dispone de cubas de zinc y plomo fundido para el proceso de galvanizado.



Figura 4.14. Diagrama polar del ratio $E_{j,Pb}/AWF$ en Los Corrales de Buelna



Figura 4.15. Rosa de polución de Pb en Los Corrales de Buelna.

Inicialmente, para el Pb, en la figura 4.14 se observa que el ratio $E_{j,Pb}/AWF$ presenta un perfil con valor próximo a 1 en todos los sectores excepto en dirección NNW, donde aparece un pico que podría indicar una fuente de dicho elemento, sin embargo, en el estudio de la zona no se detecta, por lo que se tomaría como un falso pico. Este hecho se podría ver confirmado al analizar la rosa de Pb (figura 4.15), que muestra los mayores picos en dirección SE, por lo que se podría considerar el aporte del área industrial, A2 debido a la instalación de trefilado de alambre de acero.

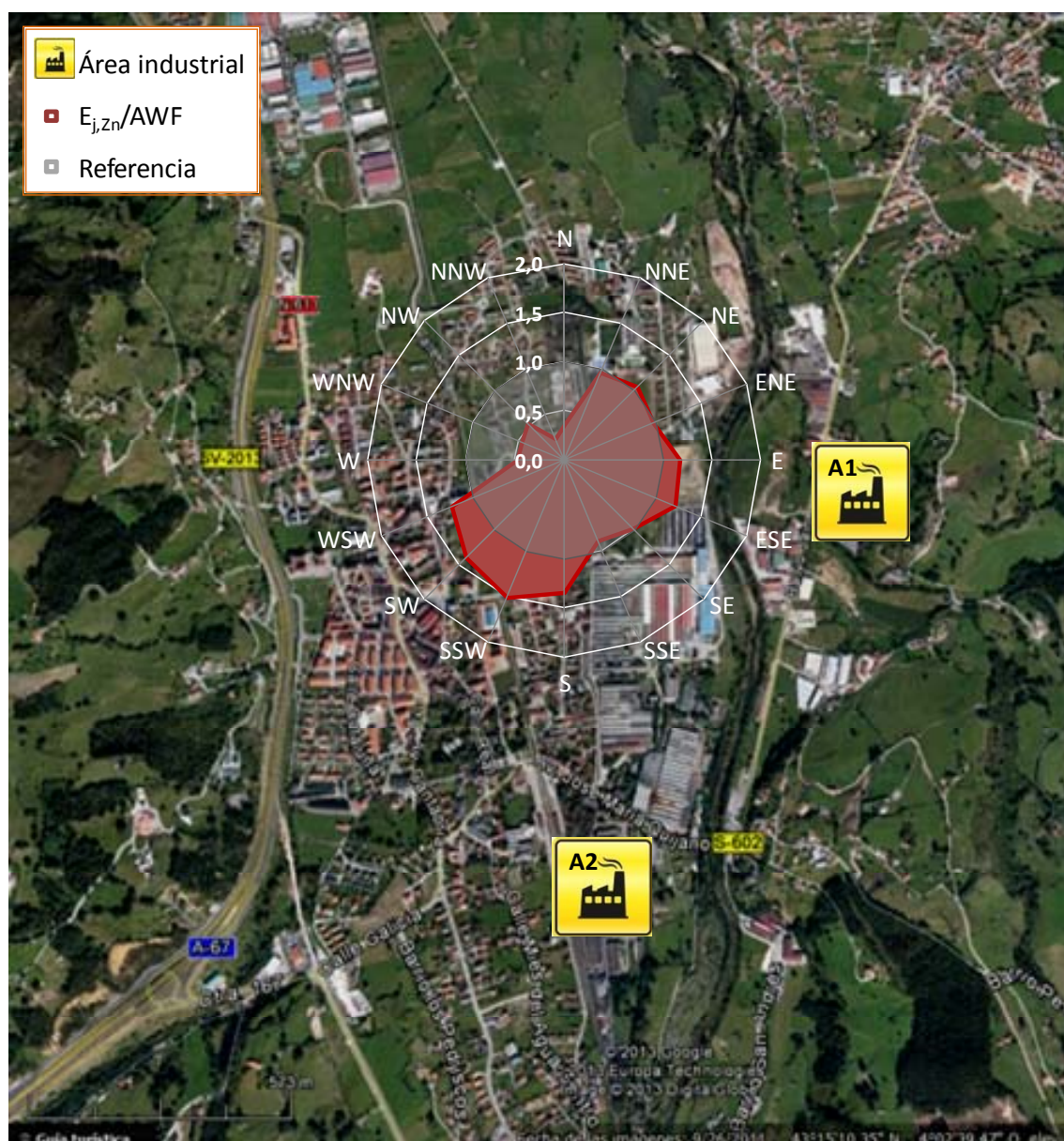


Figura 4.16. Diagrama polar del ratio $E_{j,Zn}/AWF$ en Los Corrales de Buelna.

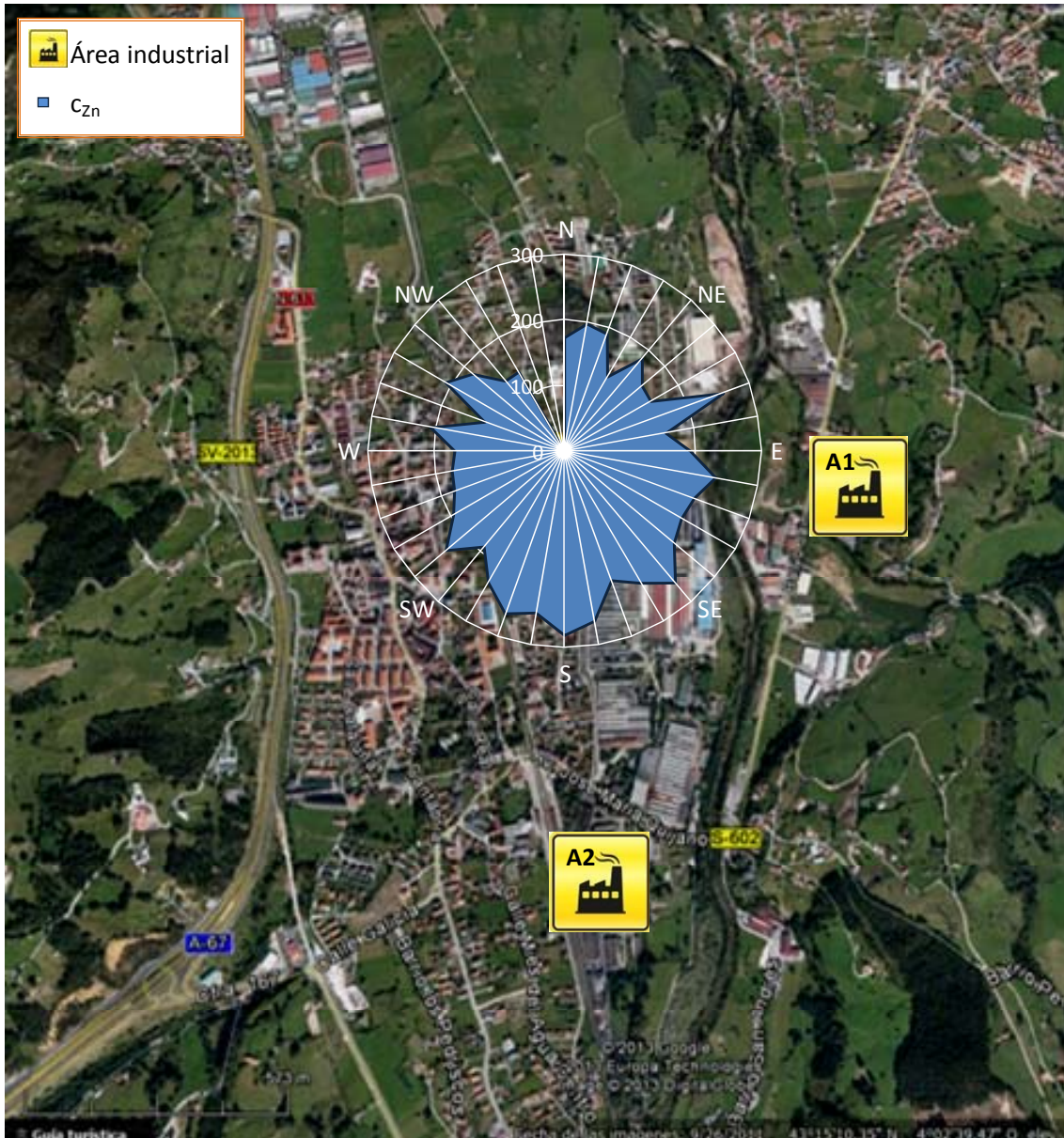


Figura 4.17. Rosa de polución de Zn en Los Corrales de Buelna.

En cuanto al Zn, al comparar los diagramas de las Figuras 4.16 y 4.17 se pueden destacar distintas conclusiones. Por una parte, la Figura 4.16 señala dos direcciones claras como principales contribuyentes a los niveles de Zn, el E donde se encuentra A1 pudiéndose relacionar con las emisiones de una de las instalaciones de fundición de hierro del municipio y la empresa de fabricación de componentes del automóvil donde se efectúa el tratamiento superficial de las piezas mediante zincado electrolítico, y el SW, hacia la zona más poblada del municipio y la autovía A-67 (dirección Reinos), por lo que dicho aporte se puede atribuir, además del proceso de combustión de los motores de los vehículos (Moreno et al., 2006), al desgaste de neumáticos (Thorpe y Harrison, 2008). Cabe destacar que el punto de muestreo se encuentra en el centro urbano del municipio, lo que en otros estudios ha supuesto elevados

niveles de dicho contaminante (Querol et al., 2007). Sin embargo, la Figura 4.17 muestra como el mayor pico se encuentra en dirección S, donde se encuentra una importante fundición de hierro que emplea chatarras como materia prima en hornos de cubilote, siendo característica en este tipo de fundiciones la emisión de Zn. Dada la baja frecuencia de vientos en la dirección SW que se observó en la Figura 4.6c, lo que ha podido conducir a una sobreestimación de las fuentes ubicadas en el sector SW en la Figura 4.16, se ha representado el $E_{j,Zn}$ en la Figura 4.18. Aquí se observa como el pico más grande apunta a la dirección S, lo que concordaría con la rosa de polución.

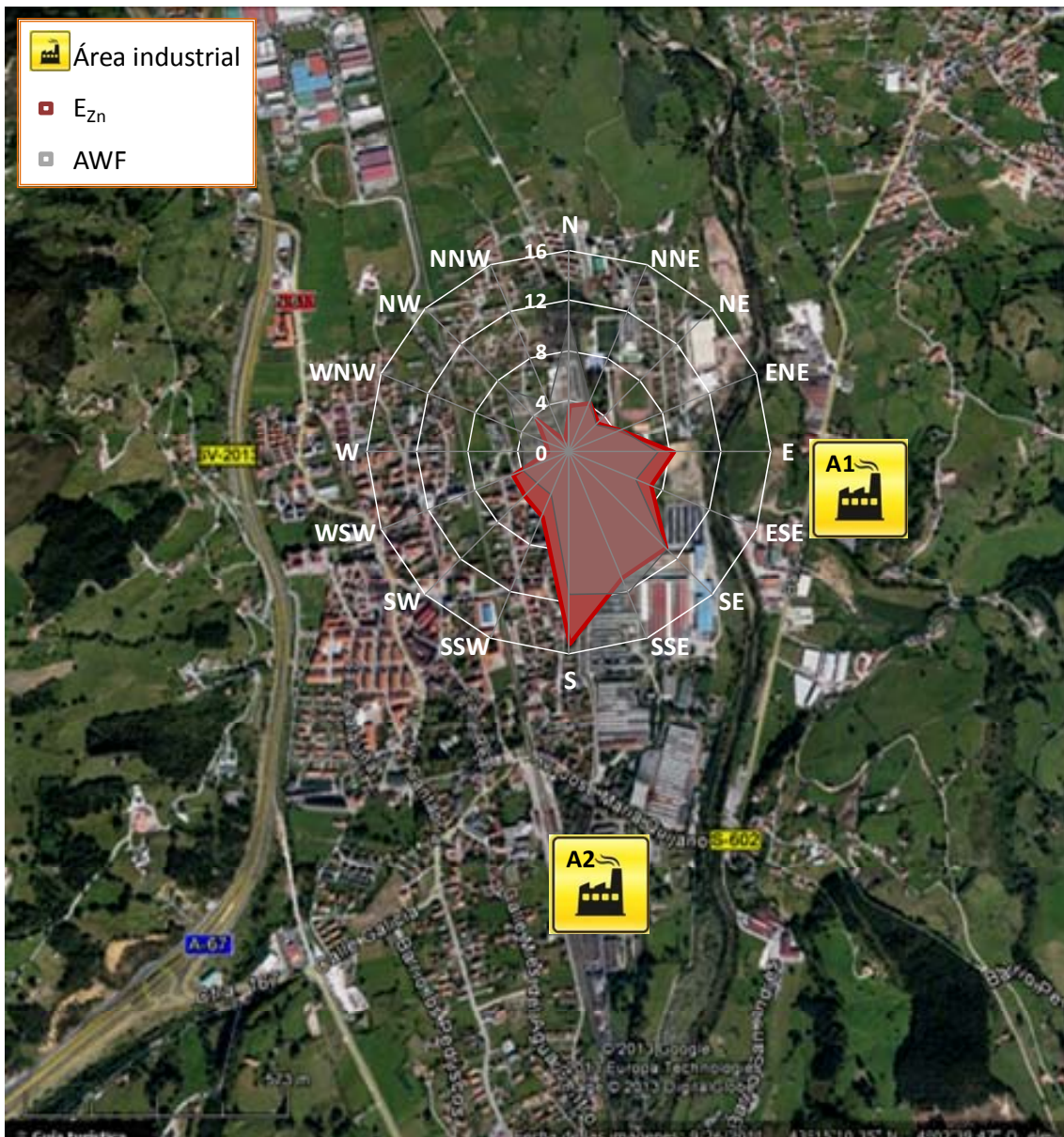


Figura 4.18. Diagrama polar de $E_{j,Zn}$ en Los Corrales de Buelna.

4.4.2. Torrelavega

En el municipio de Torrelavega se dispone de información acerca de un punto de muestreo: Barreda (BARR). Como se ha mencionado anteriormente se recurre a dos elementos por ser considerados trazadores de las principales fuentes de emisión, el Cr y el Cu.

Como se ha mencionado anteriormente, Torrelavega es un área con gran actividad industrial por lo que, como se puede ver en las figuras de este apartado, se pueden identificar

cuatro áreas industriales. En **A1** se enmarcan una instalación de fabricación de productos químicos que dispone de una instalación de generación de vapor y electricidad que emplea hulla térmica como combustible y una planta de cogeneración que usa gas natural, **A2** está formada por dos plantas de cogeneración cuyo combustible empleado por una de ellas es gas natural, mientras la otra emplea carbón y fuelóleo, y una fábrica de lignosulfatos que dispone de un horno de secado que emplea fuelóleo como combustible. Finalmente, **A3** se compone de una empresa de transformación de materiales plásticos que, a su vez, dispone de una planta de cogeneración de 3MW que emplea gas natural y en **A4** se ubica una instalación de fabricación de neumáticos, en cuyo proceso pueden emplearse algunos elementos traza como Cd, Cu, Pb y Zn (Thorpe y Harrison, 2008).

Inicialmente, mediante las Figuras 4.19 y 4.20, se analizarán las fuentes que contribuyen a los niveles de Cr en el aire ambiente, para lo que se dispone de datos correspondientes a 2008, 2009 y 2010.

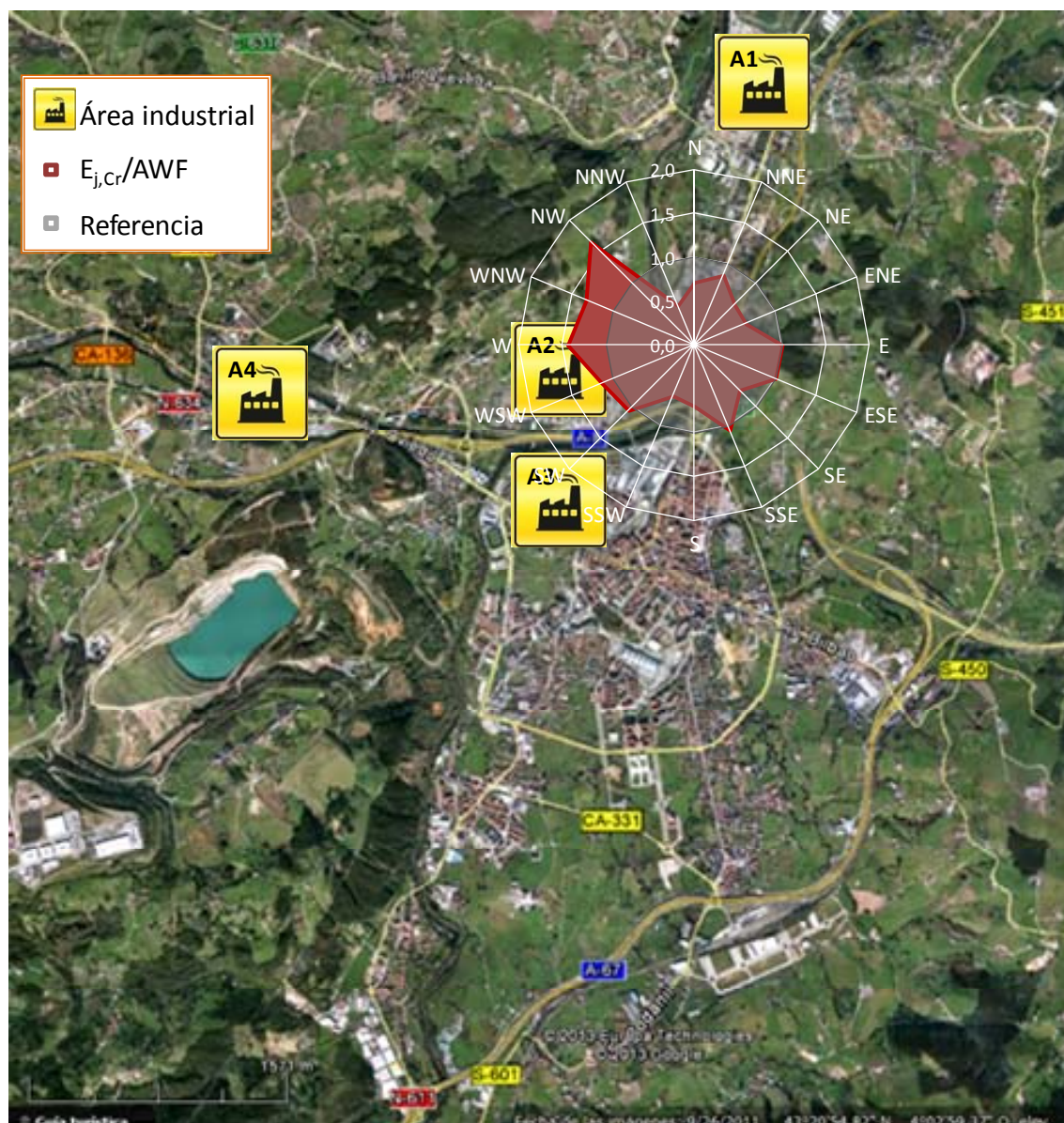


Figura 4.19. Diagrama polar del ratio $E_{j,Cr}/AWF$ en Torrelavega.

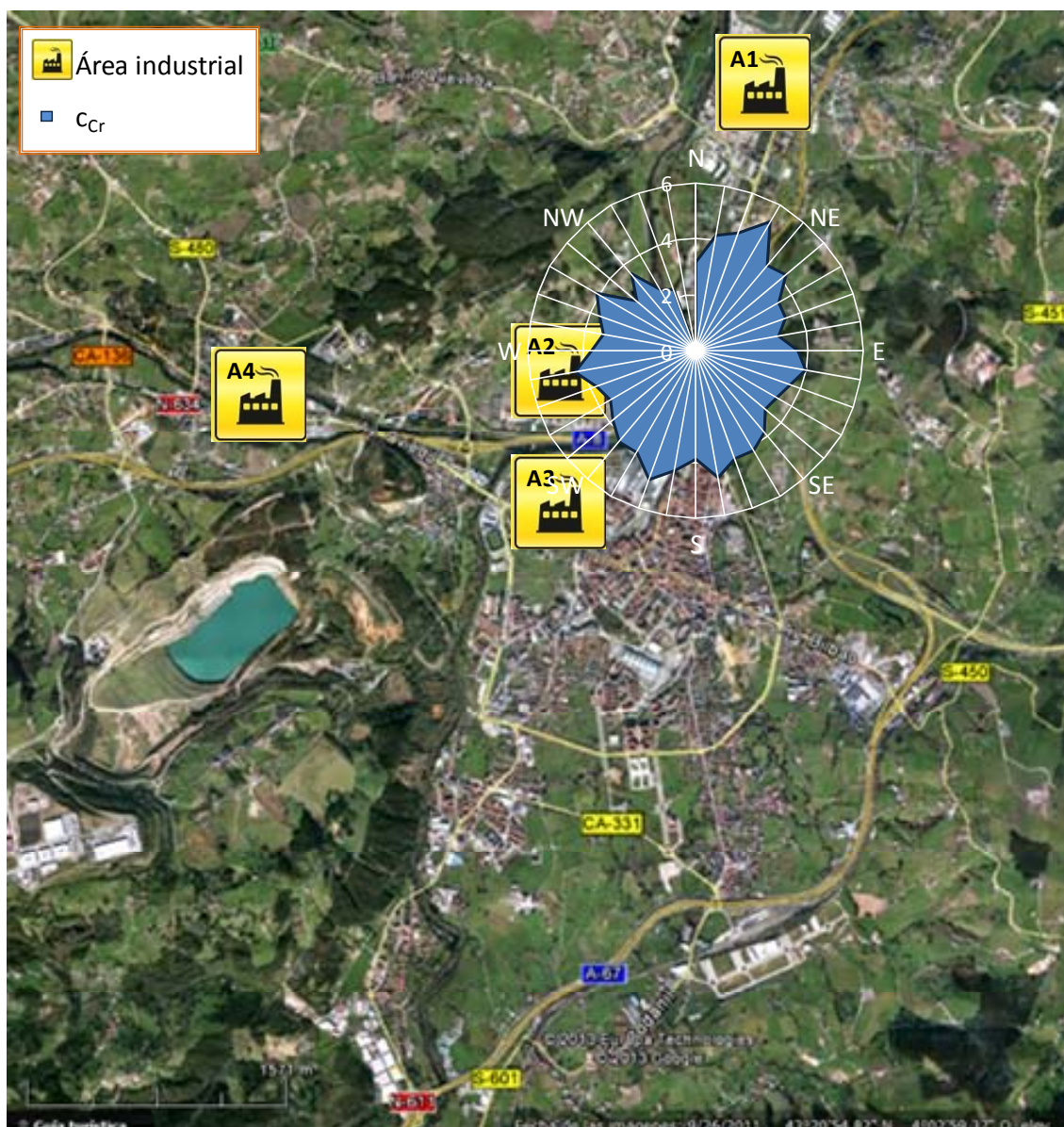


Figura 4.20. Rosa de polución de Cr en Torrelavega

De la comparación de las Figuras 4.19 y 4.20 no se obtienen los mismos resultados. Por una parte, la Figura 4.19 indica un pico en dirección NW, donde no se ubica ninguna fuente puntual conocida, por lo que se interpreta como un falso pico ya que la frecuencia de vientos en el sector NW es prácticamente inexistente (ver Figura 4.8c), y otro hacia el W, apuntando hacia el área A2, por lo que se cree que es debido a la contribución de la instalación de cogeneración que emplea carbón y se encuentra localizada a 1 km del punto de muestreo. Sin embargo, la Figura 4.20, además del pico en la dirección W, muestra la mayor contribución de Cr en la dirección NNE (zona A1), donde se ubica otra instalación de combustión que emplea hulla.

A continuación, mediante las siguientes figuras se estudian las fuentes que contribuyen a los niveles de Cu en el aire ambiente para lo que, al igual que con el Cr, se dispone de datos correspondientes a 2008, 2009 y 2010.



Figura 4.21. Diagramas polares del ratio $E_{j,Cu}/AWF$ en Torrelavega.

principalmente, al tráfico. Este hecho se ve reforzado con la fuerte correlación existente entre Sb-Cu ($r=0,75$; $p<0,01$), lo que confirmaría la hipótesis de que la principal fuente de Cu en Torrelavega es atribuible al tráfico, concretamente debido al desgaste de los frenos (Thorpe y Harrison, 2008; Querol et al., 2008).

4.4.3. Bahía de Santander

A pesar de que el tercer Plan de Mejora de la Calidad del Aire es específico para el municipio de Camargo, éste se encuentra ubicado en el arco de la Bahía de Santander donde se dispone de información acerca de tres puntos de muestreo: Santander (SANT), mediante los datos de un estudio previo del grupo de investigación (Arruti et al., 2011); Alto Maliaño (ALM), a partir de los datos de un informe del CIMA (CIMA, 2010); y Guarnizo (GUAR), habiéndose estudiado los niveles de metales en el capítulo 2. Por ello, se amplía el estudio a toda la bahía, de manera que se puedan identificar las principales fuentes que afectan a la calidad del aire. Los elementos seleccionados en este caso son Mn, Fe y Zn como trazadores de la actividad siderometalúrgica y de la fabricación de ferroaleaciones.

El arco de la bahía consiste en un espacio con gran diversidad de actividades industriales pudiendo destacar dos áreas. En **A1** se ubican dos instalaciones de fundición, una de ellas para la fabricación de tuberías de fundición dúctil mediante horno de cubilote y una acería que emplea un horno de arco eléctrico para la fusión y un horno de cuchara para el afino en su proceso. Seguidamente, **A2** está constituida por una importante instalación de producción de ferroaleaciones que dispone de cuatro hornos eléctricos para la fabricación de aleaciones de ferromanganeso y silicomanganeso, además de disponer de una planta de cogeneración que emplea fueloil y gasóleo como combustible.

Inicialmente, se analizarán las fuentes que contribuyen a los niveles de Mn en el aire ambiente, para lo que se dispone de datos correspondientes a 2008 y 2009 en SANT y GUAR y datos de 2009 en ALM, que son representados en las siguientes figuras mediante los métodos gráficos previamente desarrollados.

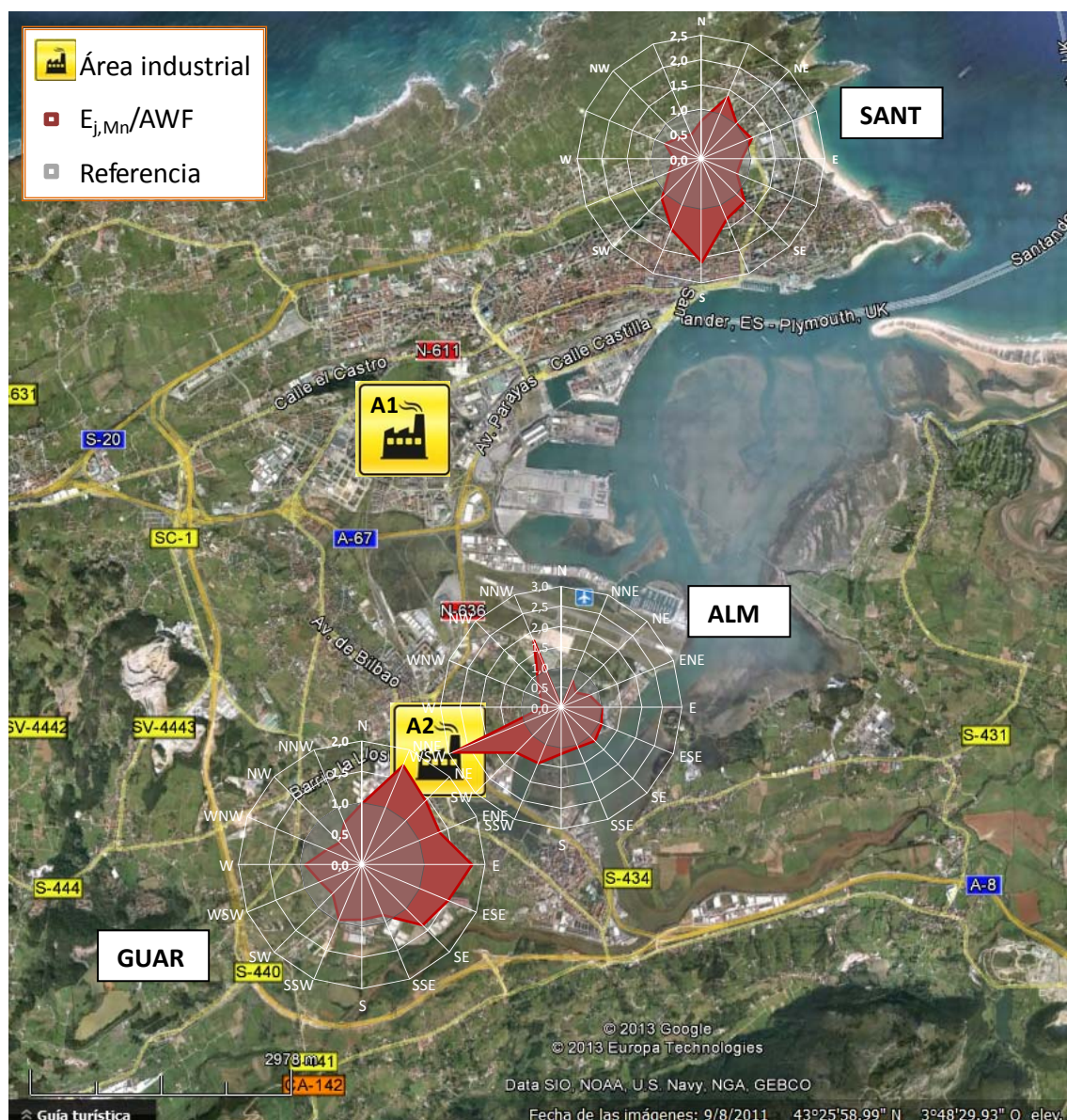


Figura 4.23. Diagramas polares del ratio $E_{j,Mn}/AWF$ en los tres puntos de muestreo de la Bahía de Santander.



Figura 4.24. Rosas de polución de Mn en los tres puntos de muestreo de la Bahía de Santander

De la comparación de las Figuras 4.23 y 4.24 se pueden sacar conclusiones similares ya que ambas indican que la principal contribución a los niveles de Mn en SANT procede de S-SW, en ALM de SW y en GUAR de N-NE apuntando en los tres casos a A2, la planta de producción de ferromanganeso y silicomanganeso, un tipo de fuente con gran impacto en la concentración de Mn ambiental (Boudissa et al., 2006). Además, cabe destacar en ALM un pico en dirección NW y en GUAR en dirección N, hacia A1, donde se localizan las empresas de fundición de hierro y fabricación de acero que podrían ser fuentes de Mn (Querol et al., 2008) aunque en menor magnitud, ya que la concentración de Mn en polvo emitido en hornos de arco eléctrico

y de fundición es generalmente bajo, entre 1,5 y 3,5 % en peso, frente a los elevados contenidos de Mn en las emisiones de partículas de la fabricación de ferroaleaciones de manganeso (EPA, 1985).

Además, en ambas figuras se encuentra un pico en el sector NE en SANT, probablemente debido a las brisas marinas que aparecen por la tarde. Este patrón de viento característico se muestra en la Figura 4.25, donde se representan las rosas de viento durante la mañana y la tarde en la bahía de Santander.

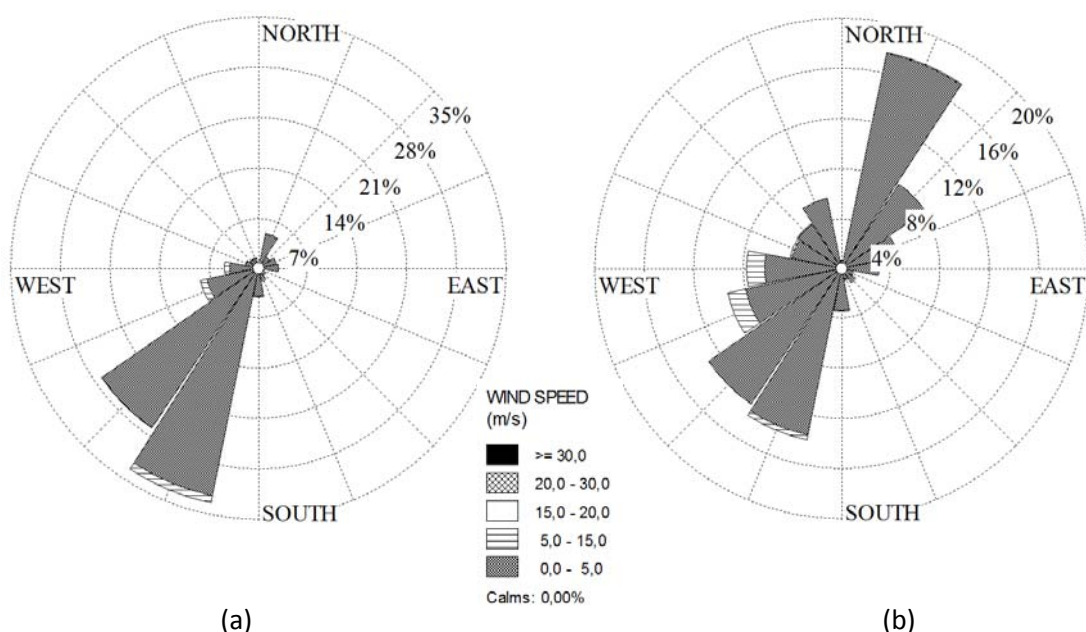


Figure 4.25. Rosas de viento en GUAR para el periodo 2008-2009 a) en la mañana; b) en la tarde

Como se puede ver en la Figura 4.25, el viento ligero sopla predominantemente desde SW por la mañana (Figura 4.25a) mientras que por la tarde, se invierte la dirección del viento convirtiéndose en moderada brisa marina hacia la ciudad de Santander (Figura 4.25b), que es capaz de devolver las emisiones industriales de nuevo hacia tierra (Moreno et al., 2011) de manera que eleva la concentración de Mn en el sector NE, especialmente en SANT.

Para analizar las fuentes contribuyentes a los niveles de Fe en el aire ambiente, únicamente se dispone de datos correspondientes a 2009 en GUAR y ALM, cuyas representaciones gráficas se muestran en las Figuras 4.26 y 4.27.



Figura 4.26. Diagramas polares del ratio $E_{j,Fe}/AWF$ en los tres puntos de muestreo de la Bahía de Santander.



Figura 4.27. Rosas de polución de Fe en los dos puntos de muestreo de la Bahía de Santander

A diferencia de lo que ocurría con el Mn, los gráficos correspondientes al Fe muestran ligeras diferencias. Mientras en la Figura 4.26 ambos puntos de muestreo presentan claros aportes desde la dirección de las dos áreas industriales indicadas (A1 y A2), en la Figura 4.27 únicamente aparece un pico destacable en dirección N en ambos emplazamientos. Cabe destacar que el Fe es comúnmente considerado un elemento crustal, sin embargo, los procesos metalúrgicos y la fabricación de ferroaleaciones pueden contribuir notablemente al nivel de Fe atmosférico (Kim y Jo, 2006). Por ello, los elevados niveles de este metal registrados en la zona estarían relacionados con las emisiones antropogénicas de las áreas A1 y A2.

Por último, se estudiarían las fuentes que contribuyen a los niveles de Zn en el aire ambiente, para lo que, como en el caso del Fe, se dispone de datos correspondientes a 2009 en GUAR y ALM.



Figura 4.28. Diagramas polares del ratio $E_{j,Zn}/AWF$ en dos puntos de muestreo de la Bahía de Santander.



Figura 4.29. Rosas de polución de Zn en dos puntos de muestreo de la Bahía de Santander

Mediante los distintos diagramas representados en las Figuras 4.28 y 4.29 se pueden identificar fuentes de emisión de Zn diferentes. Por una parte, cuando la influencia de la dirección del viento se ve atenuada (Figura 4.28), en GUAR se observan tres picos, siendo el más importante el que señala hacia el N, donde se encuentran A1, constituida por una planta de fabricación de acero por arco eléctrico y una fundición de metal, ésta última, además, cuenta con un etapa final de recubrimiento con Zn, destacando que, entre ambas instalaciones abarcan el 87 y 90 % del total de las emisiones de Zn declaradas a PRTR por parte de empresas de Cantabria para los años 2008 y 2009 respectivamente. En segundo lugar hay un pico menor en dirección SW, donde se encuentra el polígono industrial de Guarnizo, que cuenta con una planta de tratamiento de polvos de acería, residuo que contiene cantidades elevadas de Zn (hasta un 25 % en peso) (Irabien et al., 2002). Finalmente, el ratio $E_{j,Zn}/AWF$ en el sector NE a E

es ligeramente superior a 1, donde se ubica la planta de ferroaleaciones, la cual declara en el PRTR una pequeña emisión de Zn.

Adicionalmente, el diagrama polar en ALM muestra tres picos. El más importante en la dirección SW, orientado hacia A2, donde se encuentra la planta de ferroaleaciones (en este caso la magnitud del pico puede ser debida a la cercanía de la fuente, menos de 1 km); un segundo pico en dirección NE, es decir, a la Bahía de Santander, lo que puede ser debido a la contribución que tienen las emisiones de las embarcaciones en sus operaciones en puerto dando lugar, en algunos estudios, a llegar a considerar el Zn como marcador de este tipo de emisiones (Pey et al., 2013); y finalmente un pequeño pico hacia el sector NW, donde se ubica A1 con la acería de horno eléctrico y la fundición de hierro.

Por último, aunque las rosas computadas basadas en el desarrollo de Cosemans y Kretzschmar (2002) son bastante uniformes (Figura 4.29), en cada punto de muestreo se pueden destacar mayores contribuciones en las mismas direcciones mencionadas anteriormente, excepto en GUAR, donde es más relevante la contribución que aparece en el sector NE-E que no se puede asociar a una sola fuente de emisión ya que en esa dirección se encuentra la bahía de Santander, la autovía S-10 y la instalación de ferroaleaciones.

4.5. Conclusiones

Para el presente estudio se seleccionaron 3 puntos de muestreo en la Comunidad Autónoma de Cantabria, Camargo, Torrelavega y Los Corrales de Buelna, por tratarse de zonas urbanas afectadas por fuentes puntuales de PM10 locales, lo que queda reflejado en el hecho de que todas las ubicaciones disponen de un plan de mejora de la calidad del aire respecto a PM10. Los siguientes metales pesados han sido seleccionados para llevar a cabo este estudio por considerarse los trazadores más adecuados para cada zona de estudio: Zn y Pb en Los Corrales de Buelna, Cu y Cr en Barreda (Torrelavega) y Mn, Fe y Zn en Guarnizo (Camargo).

La relación entre los niveles de contaminantes individuales y la dirección del viento es estudiada mediante dos métodos gráficos para la identificación de las principales fuentes de emisión de manera que, inicialmente se compararán dichos gráficos para, posteriormente, aplicarlo a los puntos de muestreo implicados.

Por una parte, la metodología desarrollada por Qin y Oduyemi (2003a), basada en la frecuencia de la dirección del viento, es aplicada de 2 formas, una opción es la representación de las contribuciones promedio de las direcciones de viento a la concentración de metales ($E_{j,metal}$) junto con la frecuencia promedio de viento (AWF) y, otra opción, graficando el ratio $E_{j,metal}/AWF$. Ambas representaciones son válidas, sin embargo, cuando en la representación directa se solapan $E_{j,metal}$ y AWF, los diagramas polares son mejorados cuando se representan

los ratios dando lugar a una interpretación más sencilla ya que la influencia del viento resulta atenuada.

Por otro lado, el empleo de rosas de polución computadas (Cosemans y Kretzschmar, 2002) a partir de datos de concentración de baja resolución temporal y datos de dirección del viento de alta resolución temporal es una alternativa válida para el estudio de fuentes, conduciendo, en general, a interpretaciones similares a la metodología anterior. En este punto, es destacable el hecho de que la representación del ratio $E_{j,k}/AWF$ puede llevar a la obtención de falsos picos cuando la frecuencia de vientos en un sector es muy baja, con lo que, en estos casos, se podrían emplear ambos métodos gráficos para completar la discusión acerca de la influencia de las fuentes de emisión.

Finalmente, los diagramas polares del ratio $E_{j,metal}/AWF$ y las rosas de polución computadas de los trazadores seleccionados en cada punto de muestreo fueron calculados y representados en los mapas satélite de cada ubicación llevando a las siguientes conclusiones:

- En *Los Corrales de Buelna*, el Pb y Zn fueron seleccionados como trazadores. El Pb muestra un falso pico en la dirección NW en el diagrama polar del ratio $E_{j,Pb}/AWF$, mientras que la rosa computada de Pb indica una mayor contribución en la dirección S-SE, donde se localiza una planta de trefilado. En cuanto al Zn, los mayores picos de la rosa computada y de $E_{j,Zn}$ se orientan hacia las instalaciones de fundición del S y del E.

- En *Barreda (Torrelavega)*, el Cu y Cr fueron seleccionados como trazadores. Los gráficos correspondientes al Cu indican que este metal se encuentra homogéneamente distribuido, lo que se puede atribuir a que el tráfico por carretera es la principal fuente de emisión de dicho metal. Sin embargo, el Cr muestra picos relevantes cuando el viento sopla desde W y NE, donde se encuentran las principales instalaciones de combustión industrial que emplean combustibles fósiles.

- En la *bahía de Santander*, Mn, Fe y Zn fueron identificados como trazadores. Los diagramas de Mn en la bahía de Santander se encuentran orientados hacia las principales fuentes industriales, la producción de ferroaleaciones, fundición de hierro y fabricación de acero. El Fe es comúnmente considerado un elemento crustal pero los gráficos obtenidos en la zona sugieren que las emisiones antropogénicas, en particular

los procesos metalúrgicos y la fabricación de ferroaleaciones, pueden contribuir notablemente al nivel de Fe atmosférico. Por último, el Zn muestra picos en 3 direcciones, N donde se ubica una planta de fabricación de acero por arco eléctrico y una fundición de metal, en dirección SW donde se encuentra el polígono industrial de Guarnizo, que cuenta con una planta de tratamiento de polvos de acería, y, finalmente, en el sector NE-E donde se sitúa la planta de ferroaleaciones.

4.6. Bibliografía

Ali-Khodja, H., Belaala, A., Demmane-Debbih, W., Habbas, B., Boumagoura, N., 2008. Air quality and deposition of trace elements in Didouche Mourad, Algeria. *Environmental Monitoring and Assessment* 138, 219-231.

Almeida, S.M., Pio, C.A., Freitas, M.C., Reis, M.A., Trancoso, M.A., 2006. Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment* 368, 663-674.

Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): Spatial variations in different urban and rural environments. *Atmospheric Research* 101, 280-293.

Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., Pouil, L., 2004. Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* 38, 2803-2817.

Boudissa, S.M., Lambert, J., Müller, C., Kennedy, G., Gareau, L., Zayed, J., 2006. Manganese concentration in the soil and air in the vicinity of a closed manganese alloy production plant. *Science of the Total Environment* 361, 67-72.

Chow, J.C., Watson, J.G., Lowenthal, D.H., Countess, R.J., 1996. Sources and chemistry of PM₁₀ aerosol in Santa Barbara County, CA. *Atmospheric Environment* 30, 1489-1499.

CIMA (Gobierno de Cantabria), 2010. Evaluación de la calidad del aire y analítica de metales en la fracción PM₁₀ en el Alto Maliaño. Informe interno C-077/2008.

Cosemans, G. and J. Kretzschmar, 2002. Pollution roses for 24h averaged pollutant concentrations by regression. Eighth International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Sofia, Bulgaria, 14-17 Oct. 2002, E. Batchvarova and D. Syrakov (Eds.), ISBN 954-9526-12-7, pp. 414 - 418. 7.10

Cosemans, G. y Kretzschmar, J., 2004. Pollutant roses for 24h averaged pollutant concentrations by respectively least squares regression and weighted sums. 9th Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes. 370-374.

Cosemans, G., Kretzschmar, J., Mensink, C., 2008. Pollutant roses for daily averaged ambient air pollutant concentrations. *Atmospheric Environment* 42, 6982-6991.

Eilers, P.H.C., 1991. Penalized regression in action: estimating pollution roses from daily averages. *Environmetrics* 2, 25-47.

EPA (Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos), 1985. Locating and estimating air emissions from sources of manganese. EPA-450/4-84-007h.

Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmospheric Research* 96, 590-601.

Fragkou, E., Douros, I., Moussiopoulos, N., 2010. The use of models for source apportionment and for assessing the contribution of natural sources in response to the air quality directive. In the Proceedings of the 13th Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 985-989.

Fragkou, L., Douros, J., Moussiopoulos, N., Belis, C., 2011. Review of the current evaluation methodologies used for source apportionment applications in EU countries. Forum for Air Quality Modelling in Europe FAIRMODE WG2, SG2 report.

GC (Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo del Gobierno de Cantabria), 2007. Plan de Mejora de la Calidad del Aire en el municipio de Los Corrales de Buelna para PM10.

GC (Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo del Gobierno de Cantabria), 2012a. Plan de Mejora de la Calidad del Aire para partículas PM10 en Torrelavega.

GC (Consejería de Medio Ambiente, Ordenación del Territorio y Urbanismo del Gobierno de Cantabria), 2012b. Plan de Mejora de la Calidad del Aire para partículas PM10 en Camargo.

Gladtko, D., Volkhausen, W., Bach, B., 2009. Estimating the contribution of industrial facilities to annual PM10 concentrations at industrially influenced sites. Atmospheric Environment 43, 4655-4665.

Henry, R.C., Chang, Y.-S., Spiegelman, C.H., 2002. Locating nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction. Atmospheric Environment 42, 3964-3979.

Hopke, P.K., 2009. Theory and application of atmospheric source apportionment. Developments in Environmental Science 9, 1-33.

Irabien, A., Fernández-Olmo, I., Andrés, A., Sebastián, M., 2002. Prediction of TCLP leachates of electric arc furnace dust/cement products using neuronal network analysis. Environmental Progress 21, 95-104.

Juntto, S. y Paatero, P., 1994. Analysis of daily precipitation by positive matrix factorisation. Environmetrics 5, 127-144.

Kim, M.-K. y Jo, W.-K., 2006. Elemental composition and source characterization of airborne PM₁₀ at residences with relative proximities to metal-industrial complex. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 80, 40-50.

Kretzschmar, J.G. y Cosemans, G., 1979. A five year survey of some heavy metal levels in air at the Belgian North Sea coast. *Atmospheric Environment* 13, 267-277.

Ledoux, F., Laversin, H., Courcot, D., Courcot, L., Zhilinskaya, E.A., Puskaric, E., Aboukaïs, A., 2006. Characterization of iron and manganese species in atmospheric aerosol from anthropogenic sources. *Atmospheric Research* 82, 622-632.

Lenschow, P., Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J.-D., Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about the sources of PM₁₀. *Atmospheric Environment* 35 Supplement No. 1, S23-S33.

Maes, J., Vliegen, J., Van de Vel, K., Janssen, S., Deutsch, F., De Ridder, K., Mensink, C., 2009. Spatial surrogates for disaggregation of CORINAIR emission inventories. *Atmospheric Environment* 43, 1246-1254.

Mijic, Z., Stojic, A., Perisic, M., Rajsic, S., Tasic, M., Radenkovic, M., Joksic, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment* 44, 3630-3637.

Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E.P., Hoogerbrugge, R., 2011. Source apportionment and spatial variability of PM_{2.5} using measurements at five sites in the Netherlands. *Atmospheric Environment* 45, 4180-4191.

Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791-6803.

Moreno, T., Pandolfi, M., Querol, X., Lavín, J., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2011. Manganese in the urban atmosphere: identifying anomalous concentrations and sources. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 173-183.

Pandolfi, M., Viana, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Celades, I., Escrig, A., Monfort, E., 2008. Receptor models application to multiyear ambient PM10 measurement in an industrialized area: comparison of source apportionment results. *Atmospheric Environment* 42, 9007-9017.

Perrino C., Canepari, S., Pappalardo, S., Marconi, E., 2010. Time-resolved measurements for water-soluble ions and elements in atmospheric particulate matter for the characterization of local and long-range transport events. *Chemosphere* 80, 1291-1300.

Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Monitoring of sources and atmospheric processes controlling air quality in an urban Mediterranean environment. *Atmospheric Environment* 44, 4879-4890.

Pey, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques. *Science of the Total Environment* 456-457, 267-277.

Pio, C.A., Nunes, T.V., Borrego, C.S., Martins, J.G., 1989. Assessment of air pollution sources in an industrial atmosphere using principal component and multilinear regression analysis. *The Science of the Total Environment* 80, 279-292.

Putaud, J.P. , Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Research* 44, 1308-1320.

Qin, Y., Oduyemi, K., 2003a. Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK. *Atmospheric Environment* 37, 93-104.

Qin, Y., Oduyemi, K., 2003b. Atmospheric aerosol source identification and estimates of source contributions to air pollution in Dundee, UK. *Atmospheric Environment* 37, 1799-1809.

Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez-de-la-Campa, A., Plana, F., Ruiz, C.R., 2002. Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3113-3125.

Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Inza, A., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219-7231.

Querol X., Alastuey A., Moreno T., Viana M.M, Castillo S., Pey J., Rodríguez S., Artíñano B, Salvador P., Sánchez M., García Dos Santos S., Herce Garraleta M.D., Fernández-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillón M.C., Monfort E., Sanz M.J, Palomo-Marín R., Pinilla-Gil E., Cuevas E., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A., 2008. Spatial temporal variations in airborne particulate matter PM₁₀ and PM_{2.5} across Spain 1999-2005. *Atmospheric Research* 42, 3964-79.

Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Macchiato, M., 2002. Source origin and parameters influencing levels of heavy metals in TSP, in an industrial background area of Southern Italy. *Atmospheric Environment* 63, 3071-3087.

Ragosta, M., Caggiano, R., Macchiato, M., Sabia, S., Trippetta, S., 2008. Trace elements in daily collected aerosol: Level characterization and source identification in a four-year study. *Atmospheric Research* 89, 206-217.

Rigby, M., Timmis, R., Toumi, R., 2006. Similarities of boundary layer ventilation and particulate matter roses. *Atmospheric Environment* 40, 5112-5124.

Ruiz, S., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2013. Discussion on graphical methods to identify point sources from wind and particulate matter-bound metal data. Urban Climate. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2013.11.001>.

Snyder, D.C., Schauer, J.J., Gross, D.S., Turner, J.R., 2009. Estimating the contribution of point sources to atmospheric metals using single-particle mass spectrometry. Atmospheric Environment 43, 4033-4042.

Somerville, M.C., Mukerjee, S., Fox, D.L., Stevens, R.K., 1994. Statistical approaches in wind sector analyses for assessing local source impacts. Atmospheric Environment 28, 3483-3493.

Somerville, M.C., Mukerjee, S., Fox, D.L., 1996. Estimating the wind directions of maximum air pollutant concentration. Environmetrics 7, 231-243.

Thorpe, A. y Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. Science of the Total Environment 400, 270-282.

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Boemen, H., Wåhlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitenberger, R., 2008a. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. Aerosol Science 39, 827-849.

Viana, M., Pandolfi, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Celades, I., 2008b. Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: case study in an industrial area. Atmospheric Environment 42, 3820-3832.

Yatin, M., Tuncel, S., Aras, N.K., Olmez, I., Aygun, S., Tuncel, G., 2000. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. Factors affecting chemical composition of fine particles. Atmospheric Environment 34, 1305-1318.

5. Conclusiones generales



5. Conclusiones generales

El principal objetivo de este estudio ha sido el de analizar los niveles de algunos microcontaminantes presentes en el PM10 atmosférico, en particular metales, semimetales y HAPs, de tres puntos de muestreo de la Comunidad Autónoma de Cantabria (Camargo, Torrelavega y Los Corrales de Buelna), afectados por fuentes puntuales de PM10 locales. Las ubicaciones estudiadas han requerido un plan de mejora de la calidad del aire respecto a PM10 debido a la superación en los años anteriores de los niveles diarios de PM10 establecidos por la legislación vigente. Del análisis de los niveles de dichos contaminantes, de su variabilidad espacial y temporal, así como de su relación con otros contaminantes mayoritarios y variables meteorológicas se ha podido llegar a las siguientes conclusiones:

1. En ninguno de los puntos de muestreo se supera el valor objetivo anual establecido por el **R.D. 102/2011** para As, Cd, Ni, Pb y BaP, únicos semimetales, metales y HAPs con valor objetivo en la legislación europea. En cuanto al resto de metales son destacables los elevados niveles de Mn en Guarnizo, tomando como referencia el valor recomendado anual por la Organización Mundial de la Salud. Para los elementos estudiados, y tomando como referencia otras áreas, tanto a nivel nacional como mundial, los puntos de muestreo considerados se encuentran en el mismo intervalo de valores excepto para el Mn y el Zn, contaminantes que en muchas ocasiones presentan niveles más elevados en Cantabria. En cuanto a los HAPs, los valores más altos se registraron en Los Corrales de Buelna, siendo inferiores a otras ubicaciones de Europa y del resto del mundo, incluso para el resto de HAPs estudiados.

2. Los resultados del estudio de la **variabilidad espacial** respecto a los niveles de los contaminantes seleccionados analizando conjuntamente los coeficientes de divergencia (COD) y los coeficientes de correlación de Pearson sugieren una influencia mixta de fuentes comunes a los tres puntos de muestreo y fuentes industriales locales. El tráfico rodado parece ser la principal fuente común de algunos metales y HAPs entre las tres ubicaciones, como se observa a través de buenas correlaciones entre estaciones de algunos elementos como el Ti y Mo, y de HAPs de alto peso molecular; y a través de un COD relativamente bajo y un coeficiente de Pearson elevado para el total de los HAPs entre las estaciones de Barreda y Guarnizo, caracterizadas por un mayor tráfico de vehículos pesados. El carácter local de las emisiones de algunos contaminantes estudiados se observa, por ejemplo, en la falta de correlaciones destacables del Mn entre Guarnizo, donde se encuentra la principal fuente de Mn en Cantabria, y las otras dos ubicaciones.

3. El análisis de la **evolución temporal** de los niveles de los contaminantes estudiados a lo largo del periodo de estudio (2008, 2009 y 2010 para metales, y 2008 y 2009 para HAPs) muestra, en general, una disminución de los niveles en 2009, aunque no ha sido estadísticamente significativa en ninguno de los emplazamientos, a excepción de los HAPs en Barreda, lo que se cree que está asociado a la influencia de la crisis económica sobre las empresas de generación de energía en el municipio. Los mayores valores de los contaminantes estudiados, metales y HAPs, se registran en el periodo frío, a excepción del V y en menor medida del Ni. Este hecho concuerda, para el caso de los HAPs, con que la temperatura tiene una correlación negativa con los niveles de HAPs, siendo mayor esta correlación en Los Corrales de Buelna. Esto se puede asociar tanto al incremento del consumo de combustible fósil en periodos fríos como a la disminución del reparto gas/partícula de los HAPs con las bajas temperaturas.

4. Entre los **parámetros meteorológicos**, la existencia de elevadas correlaciones negativas entre los metales y semimetales estudiados y la velocidad del viento y la precipitación acumulada es más acusada en Guarnizo. En cuanto a la influencia de la temperatura, el Cr y el V, conocidos trazadores de fuentes de combustión, muestran un comportamiento diferente. En particular, el Cr no se correlaciona con la temperatura, lo que unido al hecho de que no presenta relaciones importantes con ningún otro contaminante hace pensar que proviene de una fuente específica cercana a Barreda, punto donde se registraron

las concentraciones más altas de dicho elemento. Del estudio de las **relaciones de los elementos estudiados entre sí y con otros contaminantes mayoritarios** medidos habitualmente en Cantabria se puede llegar a una identificación preliminar de las fuentes de emisión locales. En *Los Corrales de Buelna* las principales relaciones se encuentran entre Mn, Fe y Zn, elementos propios de la industria metalúrgica y del tráfico rodado, lo que se ve confirmado por las significativas relaciones entre Mo y los contaminantes mayoritarios PM₁₀, NO_x y NO. Por otro lado, en *Barreda* las correlaciones más destacables se establecen entre Cu, Sb y Fe, metales propios de las emisiones del tráfico rodado, lo que a su vez se ratifica con la buena correlación que dichos elementos tienen con NO_x y NO. Por último, entre las correlaciones encontradas en *Guarnizo* se puede considerar que las principales fuentes de emisión son el tráfico rodado, debido a las elevadas correlaciones tanto entre Cu, Sb, Mo y Fe así como con los contaminantes mayoritarios PM₁₀, NO_x y NO, y factorías siderometalúrgicas y de ferroaleaciones gracias a las correlaciones entre Fe y Mn así como de estos metales con el NO_x, contaminante que registra importantes emisiones procedentes de la industria de la zona.

5. El análisis de las **relaciones entre los HAPs individuales** muestra que las de mayor significación estadística se hallan entre los compuestos más pesados para todas las ubicaciones, siendo más débiles en Guarnizo. De la **relación entre los niveles de HAPs y los contaminantes mayoritarios** medidos en Cantabria se observa que, mientras que en Los Corrales de Buelna no existen correlaciones estadísticamente significativas, en Barreda solo aparece una correlación estadísticamente significativa con el CO, uno de los principales contaminantes de los procesos de combustión y, por último, en Guarnizo la correlación más relevante se da con PM₁₀, negativa, lo que se asocia con el hecho de que mientras en 2009 los niveles de HAPs se redujeron, la concentración atmosférica de PM₁₀ se vio incrementada.

6. Para el análisis preliminar de las fuentes de emisión de HAPs se recurrió a los **ratios de diagnóstico** asumiendo las limitaciones de este tipo de estudios. Entre las principales conclusiones se puede destacar el origen pirogénico de los HAPs en todos los puntos de muestreo estudiados, señalando a la combustión mixta de combustibles líquidos (principalmente tráfico) y sólidos (carbón, coque). Entre los combustibles líquidos los ratios apuntan a una mayor contribución del diesel en Guarnizo y Barreda, mientras que en Los Corrales de Buelna sugieren un mayor reparto entre gasolina y diesel.

7. Para el análisis de las fuentes de emisión de metales se recurrió al empleo de métodos gráficos de niveles de contaminantes y dirección del viento. Basándose en diagramas triangulares y en el conocimiento de las fuentes locales se identificaron los trazadores más adecuados para cada zona de estudio: Zn y Pb en Los Corrales de Buelna, Cu y Cr en Barreda (Torrelavega) y Mn, Fe y Zn en Guarnizo (Camargo).

8. De la **representación gráfica de la metodología desarrollada por Qin y Oduyemi (2003a)** se llega a la conclusión de que tanto la representación de $E_{j,\text{metal}}$ y AWF como del ratio $E_{j,\text{metal}}/\text{AWF}$ son válidas, sin embargo, cuando se solapan $E_{j,\text{metal}}$ y AWF, los diagramas polares son mejorados cuando se representan los ratios ya que dan lugar a una interpretación más sencilla cuando la influencia del viento resulta atenuada.

9. El empleo de **rosas de polución computadas** a partir de la metodología propuesta por Cosemans y Kretzschmar (2002) a partir de datos de concentración de baja resolución temporal y datos de dirección del viento de alta resolución temporal es una alternativa válida para el estudio de fuentes, conduciendo, en general, a interpretaciones similares a la metodología de Qin y Oduyemi (2003a).

10. De la **comparación entre los diagramas polares obtenidos**, cabe mencionar el hecho de que la representación del ratio $E_{j,k}/\text{AWF}$ puede llevar a la obtención de falsos picos cuando la frecuencia de vientos en un sector es muy baja, con lo que, en estos casos, se podrían emplear ambos métodos gráficos para completar la discusión a cerca de la influencia de las fuentes de emisión.

11. En **Los Corrales de Buelna**, el Pb y Zn fueron seleccionados como trazadores. El Pb muestra un falso pico en la dirección NW en el diagrama polar del ratio $E_{j,\text{Pb}}/\text{AWF}$, mientras que la rosa computada de Pb indica una mayor contribución en la dirección S-SE, donde se localiza una planta de trefilado. En cuanto al Zn, los mayores picos de la rosa computada y de $E_{j,\text{Zn}}$ se orientan hacia las instalaciones de fundición del S y del E.

12. En **Barreda**, el Cu y Cr fueron seleccionados como trazadores. Los gráficos correspondientes al Cu indican que este metal se encuentra homogéneamente distribuido, lo que se puede atribuir a que el tráfico por carretera es la principal fuente de emisión de dicho metal. Sin embargo, el Cr muestra picos relevantes cuando el viento sopla desde W y NE,

donde se encuentran las principales instalaciones de combustión industrial que emplean combustibles fósiles.

13. En la ***bahía de Santander***, Mn, Fe y Zn fueron identificados como trazadores. Los diagramas de Mn en la bahía de Santander se encuentran orientados hacia las principales fuentes industriales, la producción de ferroaleaciones, fundición de hierro y fabricación de acero. El Fe es comúnmente considerado un elemento crustal pero los gráficos obtenidos en la zona sugieren que las emisiones antropogénicas, en particular los procesos metalúrgicos y la fabricación de ferroaleaciones, pueden contribuir notablemente al nivel de Fe atmosférico. Por último, el Zn muestra picos en 3 direcciones, N donde se ubica una planta de fabricación de acero por arco eléctrico y una fundición de metal, en dirección SW donde se encuentra el polígono industrial de Guarnizo, que cuenta con una planta de tratamiento de polvos de acería, y, finalmente, en el sector NE-E donde se sitúa la planta de ferroaleaciones.

Anexo I. Difusión de resultados



Artículos publicados/aceptados

Ruiz, S., Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, J.A., 2011. Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). *Procedia Environmental Sciences* 4, 76-86.

Ruiz, S., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2013. Discussion on graphical methods to identify point sources from wind and particulate matter-bound metal data. *Urban Climate*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2013.11.001>.

Comunicaciones a congresos

Fernández-Olmo, I., Ruiz, S., Arruti, A., Garea, A., Sastre, M.A., Fernández, J.A., Díaz, J., Alonso, S., Laso, S., 2008. Actuaciones para el diagnóstico y la mejora de la calidad del aire en la Comunidad Autónoma de Cantabria. CONAMA IX (congreso nacional). Comunicación escrita.

Ruiz, S., Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2010. Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). *Urban Environmental Pollution* (congreso internacional). Comunicación tipo póster.

Ruiz, S., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Niveles de HAPs en zonas afectadas por planes locales de calidad del aire motivados por superaciones diarias de PM10. III Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes Relacionados (congreso nacional). Comunicación tipo póster.

Ruiz, S., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2012. Discussion on graphical methods to identify point sources from wind and PM-bound metal data. 8th International Conference on Air Quality Science and Application (congreso internacional). Comunicación tipo póster.

Ruiz, S., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2013. Variabilidad espacial y temporal de los niveles de HAPs en Cantabria. IV Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes Relacionados (congreso nacional). Comunicación tipo póster.

Otras publicaciones

Ruiz, S., Arruti, A., Puente, M., Fernández-Olmo, I., Díaz, J., Alonso, S., Laso, S., Fernández, J.A., Sastre, M.A. Plan de Calidad del Aire en Cantabria 2006-2012. Disponible en la página web de la Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria (www.medioambientecantabria.com).

Urban Environmental Pollution 2010

Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain)

S. Ruiz, A. Arruti, I. Fernández-Olmo*, J.A. Irabien

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. ETSIIyT Universidad de Cantabria. Avda. de los Castros s/n. 39005 Santander. Spain

Received date September 30, 2010; revised date January 30, 2011; accepted date January 30, 2011

Abstract

The present work deals with the characterization of selected heavy metals (Ti, V, Cr, Mn, Cu, Mo, Pb, Ni, Cd and As) in PM₁₀ collected in 2008 in three urban areas of Cantabria (Northern Spain) which are influenced by industrial activities. Ternary plots were used to identify the main tracers at the studied sites. Pollutant roses of these tracers were used as tools which give information about the location of the most important emission sources due to the characteristic wind patterns in Cantabria. Pollutant roses showed a significant contribution of the local industry to trace metal levels at the selected urban sites.

© 2011 Published by Elsevier BV

Keywords: urban air quality; trace metals; PM₁₀; pollutant roses; industrial impact.

1. Introduction

The study of the levels and composition of particulate matter (PM) is directly linked to the proven adverse effects on human health [1]. In this context, it is important to note that some trace element emissions are due to natural processes but large amounts of these pollutants result from anthropogenic activities such as combustion of fossil hydrocarbons, metallurgical industries and traffic [2]. Some of these trace elements may be used as tracers of some emission sources [3].

There are three main groups of source apportionment techniques which aim to link the impacts of emissions of atmospheric pollutants from different sources with the levels of such pollutants at receptor sites [4]: methods based on the evaluation of monitoring data, for example by correlating meteorological variables with levels of air pollutants [5]; methods based on emission data, by means of inventories or direct measurements of pollutants, in order to model the dispersion, transformation, transport and deposition of such contaminants [6]; and, methods based on the statistical evaluation of the pollutants measured at receptor sites (e.g. Principal Component Analysis, Positive Matrix Factorization or Chemical Mass Balance) [7]. Pollutant roses are included in the first kind of

* Corresponding author. Tel.: +34-942201470; fax: +34-942201591.

E-mail address: fernandi@unican.es

methods and they are polar diagrams that show how air pollution depends on wind direction. If an ambient air quality monitoring station is markedly influenced by a source of the pollutant measured, the pollutant rose shows a peak towards the local source [8]. Rose analysis is a commonly used tool in source apportionment on regional scales [9-10] and for identifying local point sources [11-13].

The analysis of pollution levels as a function of the meteorological conditions which may influence the fate of PM is useful for a better characterisation of heavy metal behaviours [14] but it always creates some problems due to the variability of most meteorological parameters over a large period of sampling, such as that required for metal analysis, typically 24 hours [15]. In order to avoid the problems derived from the low time-resolution of metal data and possible misinterpretation of the final results, two strategies have been found in the literature: first, the development of real-time samplers has resulted in the ability to obtain high time-resolved particle composition data like Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) [16]. Second, there are some studies about techniques based on computational schemes to derive pollution roses from 24 h metal concentration data and wind direction data recorded hourly [8,17-18]. A similar approach was performed by Gladtko et al. [5] using calculated PM₁₀ and metal roses in an industrial area from 24 h surplus concentration data and 0.5 h wind direction data; surplus concentration data were first obtained by subtracting the background levels of these pollutants measured in sites not directly affected by point sources.

The objective of the present work is to carry out a qualitative assessment of the impact of some local industrial sources on trace metal levels in PM₁₀ in the main urban areas of Cantabria Region (Northern Spain). As described below, ternary plots were used to identify the main tracers at the sampling areas. Next, pollutant roses of these tracers from 24 and 48 h metal concentration data and 1 h wind direction data were calculated to help in the interpretation of the qualitative impact of the most important emission sources on trace metal levels at the selected urban sites.

2. Methodology

2.1. Study area

Cantabria is located in Northern Spain. It is surrounded by Cantabrian Sea and Cantabrian mountains (Fig. 1). It is characterized by a wet Atlantic weather with an annual average temperature of 14°C and an annual average precipitation of 1,246 mm (with a mean relative humidity of 75%).



Figure 1. Location of the study area

Three urban areas were selected in order to study the influence of the industrial activity in the air quality of the region (Fig. 2):

- *Santander* (182,700 inhabitants, 2008) is the most important city of the region. The city is in close

vicinity to an industrial area, which is mostly related to iron, steel and ferro-manganese alloys manufacturing plants. One monitoring site was placed in this area: SANT is an urban background station, located on the rooftop of the building “E.T.S de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones” (SANT; 43°28′26″N, 3°47′47″W, 23 m.a.s.l.), which is close to the Sardinero beaches zone. Additionally, data from an industrial station located close to a ferro-manganese alloys production plant, 7 Km SSW from SANT site (ALM; 43°24′55″N, 3°50′5″W) were also used. ALM data were kindly provided by the Regional Environmental Ministry of Cantabria Government according to the Directive 2003/4/EC on public access to environmental information.

- *Torrelavega* (55,910 inhabitants, 2008) is the second largest town at the region which is located in a valley 23 Km away from Santander. The town has a prominent industrial sector dominated by pulp and chemical plants with an intense use of fossil fuels. The monitoring station, TORR, is placed in Barreda (TORR; 43°22′3″N, 4°2′34″W, 18 m.a.s.l) and it is an urban background station with some traffic and industrial influence.
- *Castro Urdiales* (31,670 inhabitants, 2008) is a coastal town in the east of Cantabria located 10 Km WNW from a petrochemical plant and 15-20 Km WNW from a fuel-oil power station and some metallurgical plants. An urban background monitoring station was also placed (CAST; 43°22′56″N, 3°13′14″W, 20 m.a.s.l).

Fig. 2 shows the location of the monitoring sites together with the metals emitting point sources situated in the vicinity of these sites. The emission sources of metals were obtained from the emission inventory provided by the e-PRTR (the European Pollutant Release and Transfer Register), an easily accessible key environmental data from industrial facilities in European Union Member States.

2.2. PM sampling and analysis

PM10 was sampled in 2008 at the three selected urban background sampling sites. Periods of 24 h sampling were carried out at SANT site; 48 h monitoring samples were collected by the Regional Environmental Ministry of Cantabria Government at TORR and CAST stations. PM10 sampling at SANT was performed by means of an EN-UNE 12341 equivalent high volume sampler (MCV, operation conditions: 30 m³/h) using glass fiber filters (150 mm of diameter), while samples from TORR and CAST sites were obtained from low volume samplers (2.3 m³/h) using quartz micro-fiber filters (47 mm diameter, Sartorius). Then, the content of ten heavy metals (Ti, V, Cr, Mn, Cu, Mo, Pb, Ni, Cd and As) is determined in PM10 samples by UNE-EN 14902:2006 methodology (Standard method for the measurements of Pb, Cd, As and Ni in the PM10 fraction of suspended particulate matter). Each filter is digested using a mix of HNO₃ and H₂O₂ in a microwave digestion system (ETHOS) with Teflon beakers at a given temperature program. After cooling, the solution is diluted to a volume of 50 ml and this solution is analyzed by ICP-MS (Agilent 7500C). The blank contribution from filters and reagents has been evaluated and subtracted from the results. Further details about the analytical methodology, accuracy and precision and detection limits can be found in Arruti et al. [19]. A minimum of 14% of the annual sampling period was selected for chemical analysis in order to fulfill the requirements of the air quality directive for indicative measurements (Directive 2004/107/EC). The number of samples where the metal levels were determined is shown in table 1.

This study is completed with PM10 and trace metal concentration data supplied by the Regional Environmental Ministry of Cantabria Government at ALM site in 2009.

The meteorological parameters including wind direction and speed were supplied by the Air Quality Monitoring Network of the Regional Environmental Ministry of Cantabria Government.

2.3 Ternary plots

The ternary diagrams may be used to compare the concentrations of metals measured at three sampling sites; these diagrams are commonly used in the Earth Sciences to represent the relative contents of different components [20]; in the present work, the ternary diagram represents the spatial variation of the annual mean trace metal concentration at the three urban sites (SANT, TORR and CAST).

The trace metals levels values (ng/m³) at SANT, TORR and CAST were previously transformed to µg/g, in order to eliminate the effect of the PM10 mass. Each point in the ternary diagram represents the percentage of the studied

trace metal distributed among the three urban sites. The sum of the contributions for each studied metal must be 100%.

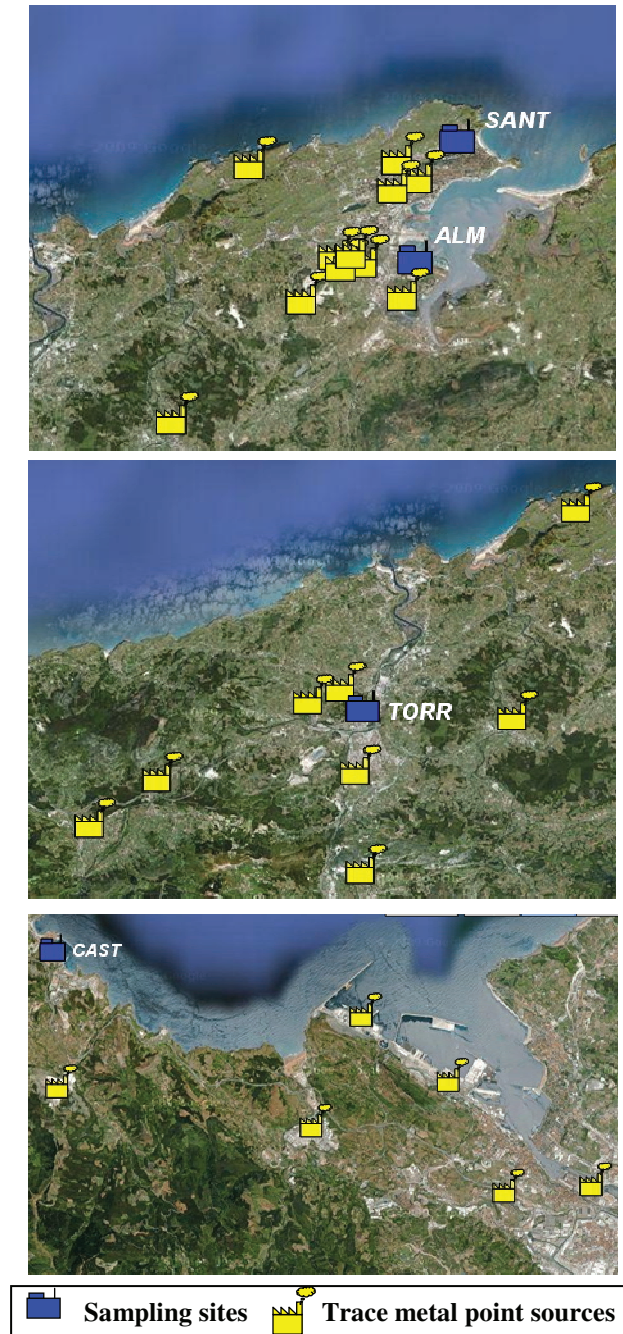


Figure 2. Location of the studied sampling sites and metals emitting point sources: a) Santander; b) Torrelavega and c) Castro Urdiales

Since the emission sources are not the same at the three urban sites, an elevated concentration of a typical source tracer explains a higher impact of this emission source; therefore, in the ternary diagram the typical source tracer is shown closer to the corner representing the studied urban site [20]. The advantage of the ternary diagrams is that the

interpretation is easier than other plots such as those produced by PCA [21].

2.4. Computation of pollutant roses

When the pollutant data are averages over 24 h, as is the case of heavy metals, the construction of a pollutant rose requires a mathematical methodology to obtain high quality plots. The trace metal roses calculated in this work are based on the methodology developed by Cosemans and Kretzschmar [18] where the measurements are divided into 36 partitions, each partition corresponding to a 10° wind direction sector according to:

$$c_i = \sum_{j=1,n} p_j \cdot f_{i,j} \cdot \alpha_j / \sum_{j=1,n} f_{i,j} \cdot \alpha_j \quad (1)$$

where:

j: day index for the period under investigation.

n: the number of days in the period for which the rose is constructed.

i: the wind sector index for the rose. Range 1-36 for sectors of 10°.

c_i: the resulting average concentration for wind sector *i* in all the studied period.

p_j: the measured concentration on day *j*.

f_{i,j}: the number of hours that the wind came from sector *i* on day *j*.

α_j: some weight function based on the persistency of the wind vector during day *j*.

In this case, α_j is set to the inverse of the number of wind direction bins on day *j* with non-zero frequency, n_j.

$$\alpha_j = 1/n_j \quad (2)$$

This means that if the wind pattern of a given day is well distributed, n_j will be high (the maximum value would be 24), and therefore α_j will be small; then, the wind dispersion of this day will lead to a small weight of the pollutant concentration. On the other hand, when wind blows only from one or two sectors for a given day, α_j will be higher; so, the weight of the pollutant concentration will be higher.

The computed pollutant rose is a vector with dimension equal to the number of sectors used, in this case 36.

3. Results and discussion

3.1. Levels of trace metals

The concentration of the studied trace metals in PM10 at SANT, ALM, TORR and CAST sites is shown in Table 1. The mean, standard deviation, maximum and minimum concentrations are given in the table. The highest average annual PM10 levels were registered at SANT and TORR sites (30 µg/m³); all the PM10 values at the Cantabria Region are below the annual limit, 40 µg/m³ (Directive 1999/30/EC). Moreover, the PM10 levels in the Cantabria Region are in the range of the levels reported in other European cities [22].

The trace metals levels in PM10 affected by the EC directives, Pb, As, Ni and Cd, were lower than the EC proposed annual limit or target values; 6, 20 and 5 ng/m³ for As, Ni and Cd, respectively (Directive 2004/107/EC) and 500 ng/m³ for Pb (Directive 1999/30/EC). The urban annual values for V and Mn did not exceed the WHO air quality guideline values, 1000 ng/m³ and 150 ng/m³, respectively; however, the WHO air quality guideline value for Mn was exceeded at ALM industrial site. A comparison between trace metal levels in PM10 at different European urban sites is carried out in table 2. With regard to other Spanish urban sites, table 2 reveals the high levels of Mn at SANT site (49.1 ng/m³) and Cr at TORR site (25.8 ng/m³). The Mn and Cr concentration values are higher than those reported at other Spanish urban sites, except in Llodio case; Llodio town is highly influenced by emissions from industrial activities [23]. The concentration value of other trace metals, such as Pb or Cd, at the Cantabria Region were in the Spanish concentration range; even, the levels of some metals, such as Ti and Mo, were below the Spanish range, as shown in table 2.

Table 1. Mean (M), standard deviation (S.D.), minimum (Min) and maximum (Max) concentrations of PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and trace metal in PM10 (ng/m^3) measured in the monitoring sites. N is the number of samples.

		PM10	Pb	As	Ni	Cd	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Mo
SANT*	M	29	6.2	0.5	0.9	0.3	2.4	1.2	2.1	49.1	3.7	0.5
	S.D.	12.9	6.71	0.47	0.81	0.47	2.44	0.85	0.51	60.8	3.93	0.48
	Min	11.1	<0.7	<0.5	<0.4	<0.1	<1.9	<0.03	<3.8	<1.8	<0.1	<0.05
	Max	64.5	30.9	2.4	4.2	2.9	10.7	4.1	4.1	242.0	16.8	1.8
	N	117	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ALM*(1)	M	24	28.7	0.6	5.0	0.8		1.8	3.1	1071.7	10.0	1.2
	S.D.	11.4	30.1	0.36	8.2	0.85		1.5	2.9	1436.5	6.6	0.66
	Min	8	<0.009	<0.1	<0.8	<0.1		<0.9	<0.9	<0.9	<0.9	<0.9
	Max	86	160.0	1.6	54.8	5.2		7.2	20.6	8859.6	33.5	4.2
	N	278	108	108	108	108		108	108	108	108	108
TORR**	M	30.6	12.5	0.2	2.8	0.2	5.4	2.0	25.8	23.7	18.9	1.2
	S.D.	15.8	10.7	0.15	2.5	0.19	8.1	1.4	58.8	18.4	10.5	0.75
	Min	8	2.0	<0.03	<1.0	<0.01	<1.2	0.2	<2.3	<1.1	<1.1	<0.2
	Max	106	44.1	0.7	10.4	0.7	41.8	6.0	285.6	76.5	44.9	3.9
	N	362	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
CAST**	M	21.5	7.7	0.2	3.0	0.09	5.2	3.1	<2.3	9.3	3.5	0.5
	S.D.	9.4	8.5	0.19	2.7	0.15	4.2	3.7	2.1	8.0	4.1	0.7
	Min	4	0.6	0.06	1.0	0.01	1.3	0.1	<2.3	3.5	1.2	<0.2
	Max	59	39.9	0.7	12.8	0.6	16.6	19.1	9.3	31.7	15.1	2.7
	N	351	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28

* These statistical values are calculated from samples collected for 24 hours

** These statistical values are calculated from samples collected for 48 hours

(1) ALM data were supplied by the Regional Environmental Ministry of Cantabria Government.

3.2. Identification of main tracers

A ternary diagram is used in this work to identify the main tracers from each sampling site (Fig. 3). This figure displays how this plot could show the dominance of the potential main tracer from each studied site.

Thus, Mn is the main tracer found in Santander; it can be linked to steel and ferromanganese alloys manufacturing plants [31–32]. The diagram also shows that Cu and Cr are the main tracers in Torrelavega, this observation agrees with the presence of a heavy-traffic motorway and several chemical plants with an intensive use of fossil fuels in this area. Lastly, Ni and V are oriented through Castro Urdiales corner; additionally, an important contribution of these metals on Torrelavega site is observed in the diagram; this can be due to the use of fossil fuels in some industries located in the Torrelavega area. However, taking into account that a petrochemical plant is located 10 Km SE from Castro Urdiales and that Ni and V have been identified in the literature as main tracers of petrochemical industry [33], these metals have been selected as main tracers of Castro Urdiales urban area.

3.3. Pollution roses of selected tracers

Finally, pollution roses were plotted for each main tracer found at the three selected sites. Figure 4 shows the roses of Mn at Santander bay, calculated at SANT and ALM sites using equation (1). They show the highest peaks

pointing into the direction of industrial areas which are characterized by steel and ferromanganese factories. However, elevated Mn concentrations from sectors oriented to NE are also observed, probably due to the characteristic NE see breezes found in the summer season at Santander bay. This characteristic wind pattern is shown in Figure 5, where the wind roses of the two days with the highest Mn concentration are plotted. During these days, light winds blew predominantly from the SW in the morning but, at noon, they reversed direction to become NE-ENE onshore moderate sea breezes which return the industrial pollution plume inland, thus raising the Mn concentration at the sampling sites [34].

Table 2: Comparison of trace metal mean levels in urban PM10 (ng/m³) with previous studies.

		Pb	As	Ni	Cd	Ti	V	Cr	Mn	Cu	Mo
Spain	Santander ^a	6.2	0.5	0.9	0.3	2.4	1.2	2.1	49.1	3.7	0.5
	Castro ^a	7.7	0.2	3.0	0.1	5.2	3.1	<2.3	9.3	3.5	0.5
	Torrelavega ^a	12.5	0.2	2.8	0.2	5.4	2.0	25.8	23.7	18.9	1.2
	Llodio ^b	103	1.8	33	1.2	25	8	25	87	33	16
	Huelva ^b	37	5.4	4	0.8	60	7	2	11	70	5
	Tarragona ^b	26	0.8	4	0.3	23	8	3	9	33	2
	Zaragoza ^c	18.7		0.8			6.6	7.7	24.7		
	Spanish urban range ^d	7-57	0.3-1.6	2-7	0.1-0.7	18-83	2-15	2-8	4-23	7-88	2-5
Switzerland	Zurich ^e	20	0.4	1.8			1.0		7.3	17	1.3
Greece	Athens ^f	34.3	3.7	9.0	2.4		9.5	11.0	13.9	40.0	
France	Dunkerke ^g	34	2.5	9.4	1.3	17.0	15.9	4.9	99	15.6	2.1
Italy	Palermo ^h	20	1.8	3.7			22	3.9	9.3	24	1.8
	Trieste ⁱ	17.4	0.7	6.8	0.4		13.3	1.9	10.9		

^aPresent study; ^b [24]; ^c [25]; ^d [23]; ^e [26]; ^f [27]; ^g [28]; ^h [29]; ⁱ [30].

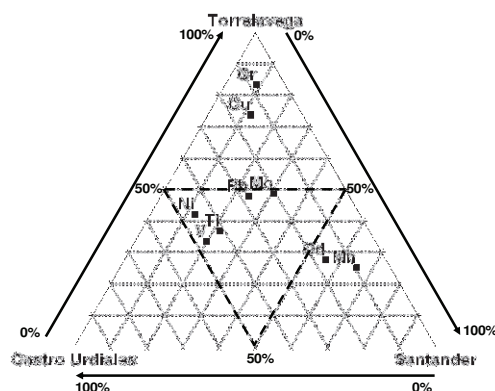


Figure 3. Ternary plots for the studied heavy metals at the three sampling sites

At Torrelavega, roses show different sources for each tracer (Fig. 6). On one hand, Cu presents a homogeneous distribution that could be caused by the heavy traffic of the motorway and adjacent roads due to this trace element is associated with diesel engines and wearing of break vehicles [25]. Cr peaks are oriented towards the main industrial sites of this area, where a medium sized coal power plant is located 5 Km NNE and a cogeneration plant burning coal and a pulp and paper plant are also placed 1 Km W.

Finally, Ni and V roses are plotted at Castro Urdiales (Fig. 7). It can be observed from this figure that Ni and V roses are similar, showing major peaks pointed into the direction of the main industrial areas where there are a petrochemical plant, a fuel-oil power station and some metallurgical factories. In addition, a lime and limestone production plant burning petroleum coke is also located 5 Km S, which can explain the peak pointed into the south.

Another peak toward SW direction is also found, but further investigation is needed in order to explain its origin, since no important sources are located in this direction.

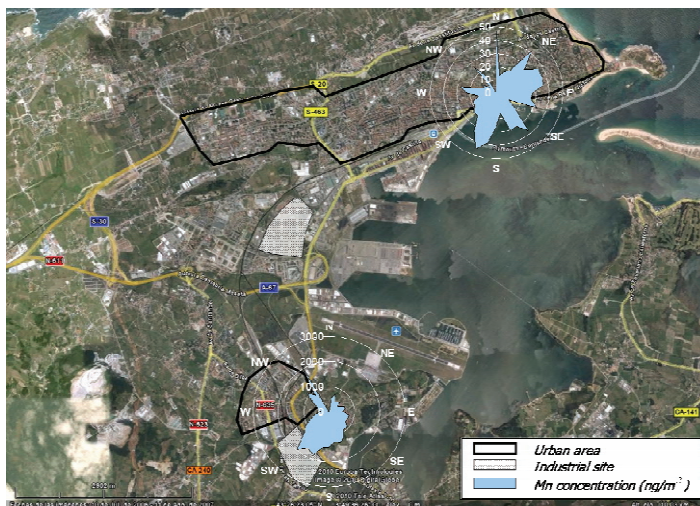


Figure 4. Mn roses at Santander bay

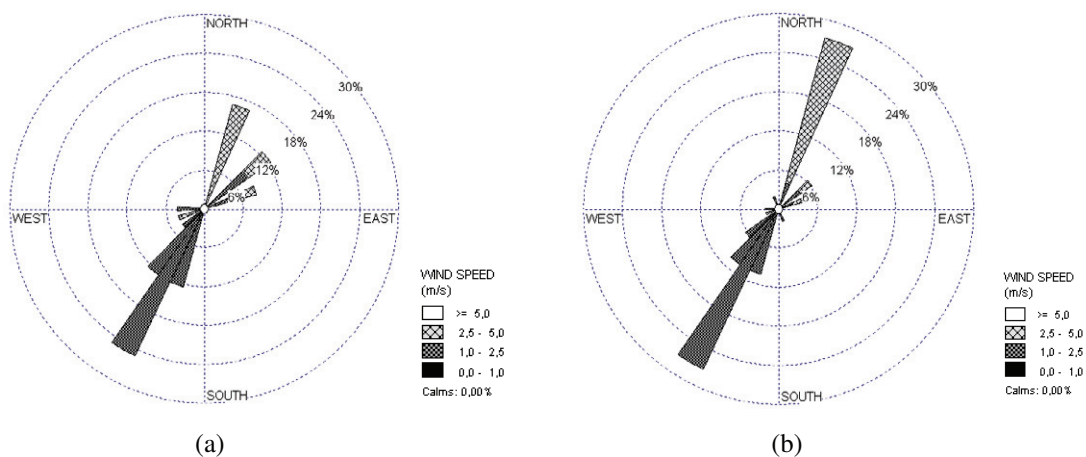


Figure 5. Wind roses of the two days with the highest Mn concentration: a) 23/08/2008, 234.0 ngMn/m³ b) 21/09/2008, 241.7 ngMn/m³

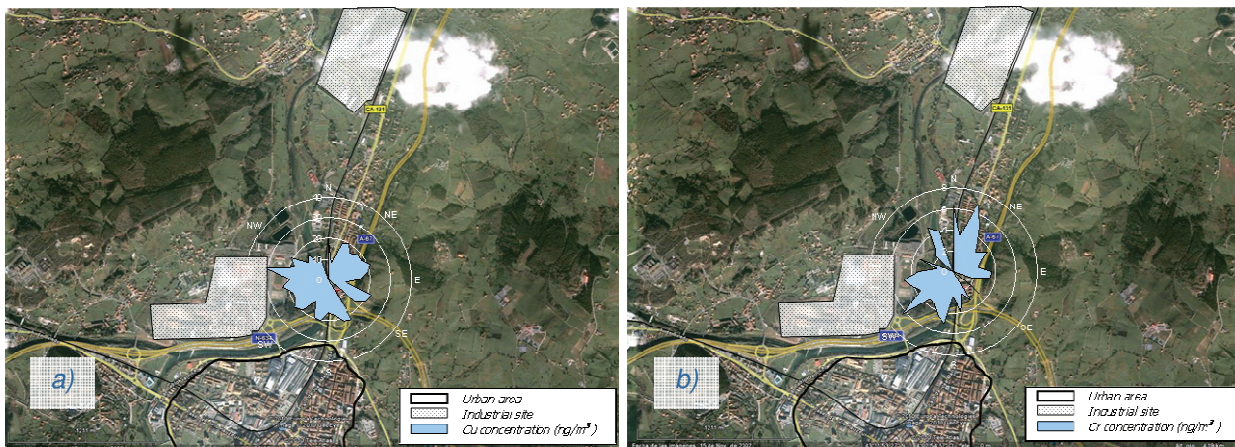


Figure 6. Pollution roses at TORR site: a) Cu b) Cr

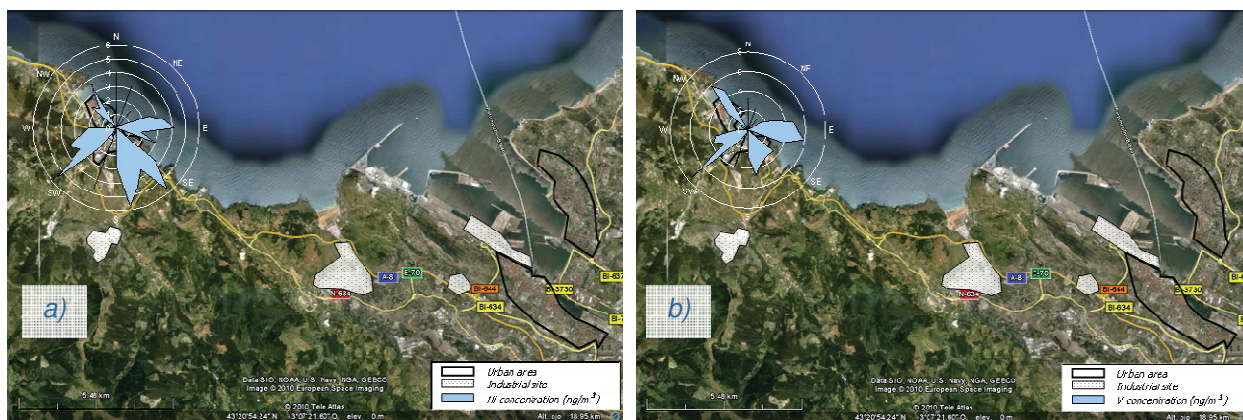


Figure 7. Pollution roses at CAST site: a) Ni b) V

4. Conclusions

The goal of this study was the evaluation of the impact of some industrial sources on trace metal levels in PM₁₀ in the main urban areas of Cantabria Region (Northern Spain). Three urban areas were selected to carry out a chemical characterization of PM₁₀ in 2008. In particular, we focused our attention on the emission sources using meteorological variables by means of pollution roses, because they can give us useful information on the trace elements distribution and, consequently, on their source profiles.

Among the studied trace metals, the EC regulated heavy metals (Pb, Cd, As, Ni) did not exceed the limit and target values set by the European Air Quality directives in the investigated period. The identification of the main tracers of each sampling site was performed by a ternary diagram and pollution roses of these tracers were then calculated and plotted onto satellite maps, leading to the following conclusions:

- Mn was identified as the main tracer at Santander: Mn roses at Santander bay are oriented toward the main industrial sites located SW of the Santander urban area.
- Cu and Cr were the main tracers at Torrelavega: Cu rose indicates that this metal is homogeneously distributed; therefore, it is assumed that traffic is the main source of Cu. While, Cr rose shows that the highest peaks are found when wind blows from SW and NE, where the main industrial sites are found.
- Ni and V were the main tracers at Castro Urdiales: the shape of both heavy metals roses is similar, thus

indicating that the same sources are contributing to the air levels of Ni and V at the studied site. The highest peaks pointed into the main industrial activities in this area.

Acknowledgements

The authors would like to thank the financial support of CTM 2006-00317 project (MEC) and the Government of Cantabria (“Actions for improving the air quality and its diagnosis in Cantabria”) for their funding. We would like to express our gratitude to the Regional Environmental Ministry of Cantabria Government who kindly provided the dataset from ALM sampling point.

References

- [1] C.A. Pope III and D.W. Dockery, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56 (2006) 709.
- [2] T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, M. Viana, P. Salvador, A. Sánchez de la Campa, B. Artiñano, J. de la Rosa, W. Gibbons, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 6791.
- [3] M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, F. Ballester, S. Llop, A. Esplugues, R. Fernández-Patier, S. García dos Santos, M.D. Herce, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 1552.
- [4] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hueglin, H. Bloemen, P. Wahlin, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, R. Hitzenberger, *J. Aerosol Sci.* 39 (2008) 827.
- [5] D. Gladtko, W. Volkhausen, B. Bach, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 4655.
- [6] B. Bessagnet, A. Hodzic, R. Vautard, M. Beekmann, S. Cheinet, C. Honoré, C. Liousse, L. Rouil, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 2803.
- [7] S.M. Almeida, C.A. Pio, M.C. Freitas, M.A. Reis, M.A. Trancoso, *Sci. of the Total Environ.* 368 (2006) 663.
- [8] G. Cosemans and J. Kretzschmar, 9th Conf. On Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 2004.
- [9] P. Lenschow, H.-J. Abraham, K. Kutzner, M. Lutz, J.-D. Preuß, W. Reichenbacher, *Atmos. Environ.* 35 Supplement No. 1 (2001) S23.
- [10] M. Rigby, R. Timmis, R. Toumi, *Atmos Environ.* 40 (2006) 5112.
- [11] M.C. Somerville, S. Mukerjee, D.L. Fox, R.K. Stevens, *Atmos. Environ.* 28 (1994) 3483.
- [12] R.C. Henry, Y.-S. Chang, C.H. Spielgelman, *Atmos. Environ.* 42 (2002) 3964.
- [13] R. Fernández-Camacho, J. de la Rosa, A.M. Sánchez de la Campa, Y. González-Castanedo, A. Alastuey, X. Querol, S. Rodríguez, *Atmos. Res.* 96 (2010) 590.
- [14] M. Ragosta, R. Caggiano, M. D’Emilio, M. Macchiato, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 3071.
- [15] C. Mensink and G. Cosemans, 11th Int. Conf. On Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 2007.
- [16] D.C. Snyder, J.J. Schauer, D.S. Gross, J.R. Turner, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 4033.
- [17] G. Cosemans, J. Kretzschmar, C. Mensink, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 6982.
- [18] G. Cosemans and J. Kretzschmar, 8th Conf. On Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 2002.
- [19] A. Arruti, I. Fernández-Olmo, A. Irabien, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 1451.
- [20] P.K.K. Louie, J.C. Chow, L.-W.A. Chen, J.G. Watson, G. Leung, D.W.M. Sin, *Sci. Total. Environ.* 338 (2005) 267.
- [21] D. Howel, *Chemosphere* 67 (2007) 1300.
- [22] J.P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, W. Birmili, J. Cyrys, H. Flentje, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.C. Hansson, R.M. Harrison, H. Herrmann, R. Hitzenberger, C. Hüglin, A.M. Jones, A. Kasper-Giebl, G. Kiss, A. Kousa, T.A.J. Kuhlbusch, G. Löschau, W. Maenhaut, A. Molnar, T. Moreno, J. Pekkanen, C. Perrino, M. Pitz, H. Puxbaum, X. Querol, S. Rodriguez, I. Salma, J. Schwarz, J. Smolik, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, J. Tursic, M. Viana, A. Wiedensohler, F. Raes, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 1308.
- [23] X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. de la Rosa, A. Sánchez de la Campa, B. Artiñano, P. Salvador, S. García Dos Santos, R. Fernández-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M.C. Minguillón, E. Mofort, J.I. Gil, A. Inza, L.A. Ortega, J.M. Santamaría, J. Zabalza, *Atmos. Environ.*

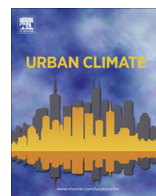
- 41 (2007) 7219.
- [24] X. Querol, A. Alastuey, M. Viana, S. Rodríguez, B. Artiñano, P. Salvador, S. García do Santos, R. Fernández Patier, C.R. Ruiz, J. de la Rosa, A. Sánchez de la Campa, M. Menéndez, J.I. Gil, *J. Aero. Sci.* 35 (2004) 1151.
- [25] J.M. López, M.S. Callén, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, M.T. del Cruz, A.M. Mastral, *Atmos. Res.* 99 (2005) 58.
- [26] C. Huelin, R. Gehrig, U. Baltensperger, M. Gysel, C. Monn, H. Vonmont, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 637.
- [27] N. Manalis, G. Grivas, V. Protonotarios, A. Moutsatsou, C. Samara, A. Chaloukou, *Chemosphere* 60 (2005) 557.
- [28] A. Gaudry, M. Moskura, C. Mariet, S. Ayrault, F. Denayer, N. Bernard, *Water Air Soil Pollut.* 193 (2008) 91.
- [29] G. Dongarrá, E. Manno, D. Varrica, M. Vultaggio, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 7977.
- [30] F. Cozzi, G. Adami, P. Barbieri, E. Reisenhofer, P. Apostoli, M. Bovenzi, *Cent. Eur. J. Chem* 8 (2010) 1014.
- [31] M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, J.I. Gil, M. Menéndez, *Chemosphere* 65 (2006) 2411.
- [32] S.M. Boudissa, J. Lambert, C. Müller, G. Kennedy, L. Gareau, J. Zayed, *Sci. Total Environ.* 361 (2006) 67.
- [33] M.L. Bosco, D. Varrica, G. Dongarrá, *Environ. Research.* 99 (2005) 18.
- [34] T. Moreno, M. Pandolfi, X. Querol, J. Lavín, A. Alastuey, M. Viana, W. Gibbons. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2010) DOI 10.1007/s11356-010-0353-8.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Urban Climate

journal homepage: www.elsevier.com/locate/uclim

Discussion on graphical methods to identify point sources from wind and particulate matter-bound metal data

Sara Ruiz¹, Ignacio Fernández-Olmo^{*}, Ángel Irabien²*Department of Chemical Engineering and Inorganic Chemistry, Cantabria University, Santander, Spain*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 April 2013

Received in revised form 10 October 2013

Accepted 8 November 2013

Available online xxxx

Keywords:

Trace metal

Pollutant concentration rose

Wind direction

Graphical method

ABSTRACT

The aim of the present work is to use graphical methods based on the evaluation of selected trace metals (Mn, Cu, Cr, V and Ni) and wind direction monitoring data to identify sources of trace metal in the main urban areas of the Cantabria Region (Northern Spain). These graphical methods take into account the frequency of wind in each sector and the measured concentration of trace elements in PM₁₀. The comparison between the contribution of wind and selected trace metals to each sector is presented in polar diagrams. The main conclusions derived from these diagrams are compared to those obtained from radial diagrams based on pollutant concentration roses computed from daily metal levels and hourly wind direction data. The procedure, based on plotting the ratio between the contribution of trace metals and wind data to each sector on polar diagrams, may result in an easier interpretation. Finally, both procedures are applied to data from three sampling sites located in Santander Bay, to study the influence of point sources on the levels of Mn. The analysis of the results shows that similar conclusions were obtained from both methods. These methods are primarily recommended when large emissions are produced by local point sources.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 942206745.E-mail addresses: ruizas@unican.es (S. Ruiz), fernandi@unican.es (I. Fernández-Olmo), irabienj@unican.es (Á. Irabien).¹ Tel.: +34 942201579.² Tel.: +34 942201597.

1. Introduction

The levels and composition of particulate matter (PM) are directly linked to the proven adverse effects on human health (Pope and Dockery, 2006). The levels of suspended particulate matter with an aerodynamic diameter less than 10 μm (PM10) in some European areas usually exceed the yearly and daily limit values of 40 and 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively, given by the European Air Quality Directive 2008/50/EC (Querol et al., 2008; Putaud et al., 2010). In addition to natural emissions, the large anthropogenic contributions of particles from local sources increase the level of PM10 and micropollutants such as heavy metals. In this context, some metals are good tracers of local emissions (Moreno et al., 2006); therefore, the analysis of their presence in particulate matter at receptor sites may help in identifying point sources that affect the local air quality.

Three main groups of source apportionment techniques are usually reported in the literature (Viana et al., 2008). The first group consists of source-receptor modelling by means of deterministic models. This approach is the most mathematically complex and requires high quality emission datasets from inventories or direct measurements of pollutants (Maes et al., 2009), to model the dispersion, transformation, transport and deposition of such contaminants (Bessagnet et al., 2004). The second group of models is based on the statistical evaluation of the pollutants measured at receptor sites. These methods have been widely applied in source apportionment studies of different environmental matrices such as rainwater (Juntto and Paatero, 1994), bulk deposition (Mijic et al., 2010) and airborne particles (Pandolfi et al., 2008). Major components, trace metals and organic compounds are usually considered in this type of analysis where chemical mass balance (CMB), principal component analysis (PCA) and positive matrix factorization (PMF) are the main techniques (Viana et al., 2008). The third group consists of methods based on the evaluation of monitoring data, for example, the correlation of meteorological variables, such as wind direction, with the levels of air pollutants (Henry et al., 2002; Somerville et al., 1996). Graphical methods based on the evaluation of trace metals and wind direction monitoring data may be used to identify their sources.

The relationship between the levels of single pollutants and the wind direction is usually reported by means of pollutant concentration roses, which are polar diagrams that show how air pollution depends on wind direction (Eilers, 1991). If an ambient air quality monitoring station is markedly influenced by a source of the pollutant measured, the pollutant concentration rose shows a peak towards the local source (Cosemans and Kretzschmar, 2004; Eilers, 1991). Rose analysis is a commonly used tool in source apportionment on local scales (Lenschow et al., 2001; Rigby et al., 2006) and for identifying local point sources (Fernández-Camacho et al., 2010; Henry et al., 2002; Somerville et al., 1994). Pollutant concentration roses require highly time-resolved concentration data due to the variability of most meteorological parameters over a long sampling period. However, trace metal levels are usually determined in PM10 samples that are collected in sampling periods of 24/48 h. Different strategies have been used to solve this. Firstly, highly time-resolved particulate composition data can be obtained from direct measurement of the particles at the receptor sites by aerosol spectrometry (e.g., ATOFMS, Time-of-Flight Mass Spectrometer) and can be plotted against the average wind direction data (Snyder et al., 2009). A second option is to use low time-resolved metal concentration data (e.g., 24 h) and highly time-resolved wind direction data (e.g., 1 h). Cosemans et al. (2008) used modified pollutant concentration roses to demonstrate that SO_2 reference roses calculated from hourly concentration and wind direction data are similar to those obtained from modified pollutant concentration roses computed by mathematical methods from 24 h concentration data and 1 h wind direction data. Gladtke et al. (2009) used calculated PM10 and metal concentration roses in an industrial area from 24 h surplus concentration data and 0.5 h wind direction data to allocate the individual shares of emitting facilities in an integrated steel plant; surplus concentration data were first obtained by subtracting the background levels of these pollutants measured in sites not directly affected by the point sources. A third approach is to use daily metal concentration data and hourly wind direction data for the calculation of the contribution of each wind sector to the measured concentrations of elements. Yatin et al. (2000) calculated the fractional contribution of each wind sector to measured concentrations of the elements in an aerosol in Ankara (Turkey) to analyse possible source directions. In a later work, (Qin and Oduyemi, 2003) identified the source direction that affects the PM10 data in

Dundee (UK) by comparing the average contributions of the wind sectors to the concentrations of the mass and chemical species with the average frequencies of wind direction.

In this paper, graphical methods based on the approach developed by Yatin et al. (2000) and Qin and Oduyemi (2003) were applied to the main urban sites in the Cantabria Region (Northern Spain), and then, the results were compared to those obtained from the radial diagrams created from computed pollutant concentration roses developed from 24 and 48 h metal levels and hourly wind data. Santander Bay was selected as a case study to evaluate the influence of point sources on Mn levels at three receptor sites (Santander, Alto Maliaño and Guarnizo) by means of the methodology developed in this work.

2. Methodology

2.1. Study area

Cantabria is a small coastal region located in Northern Spain where the number of exceedances of daily PM₁₀ values in some urban areas was higher than the maximum number of times allowed in the 2008/50/EC Directive (35 per year).

The three studied urban areas are described below.

Santander Bay has an important industrial area that is primarily related to iron, steel and ferro-manganese alloys manufacturing. In this area, three monitoring sites were available. SANT (13°28'26"N, 3°47'47"W) is an urban background station located on the rooftop of the "E.T.S. de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones" building near the Sardinero beaches zone in Santander, the most populated city of the region. GUAR (43°24'16"N, 3°50'31"W), located 7 km from Santander, is a point strongly influenced by a nearby ferro-manganese alloys production plant. Additionally, ALM (43°24'55"N, 3°50'5"W) data were obtained from CIMA (CIMA, 2010), which is a temporary station located 1 km N of the same ferro-manganese alloys production plant between the SANT and GUAR sampling points.

The second urban area was Torrelavega, where the monitoring cabin, TORR (43°22'3"N, 4°2'34"W), was placed in Barreda town, an urban background site with traffic and industrial influences. The main industrial activities in this area include pulp and chemical plants with an intensive use of fossil fuels.

Finally, Castro Urdiales (CAST 43°22'56"N, 3°13'14"W) is a coastal town located 10 km NW of an important industrial site composed of a petrochemical plant, a fuel power station and some metallurgical plants.

Fig. 1 shows the locations of the monitoring sites together with the main metals emitting sources situated nearby. The industrial sources of metals were obtained from the emission inventory provided by the European Pollutant Release and Transfer Register (e-PRTR).

2.2. Dataset

PM₁₀ sampling was carried out in 2008 and 2009 at the three urban areas to study the influence of industrial activity on the air quality of the region. PM₁₀ was collected for 24 h in SANT on glass fibre filters (150 mm of diameter) by a high volume sampler (MCV, 30 m³/h). At the TORR, GUAR and CAST sites, 48 h quartz micro-fibre filters (47 mm diameter, Sartorius) were collected by the Environmental Department of Cantabria Government using low volume samplers (2.3 m³/h). The analysis of the studied metals in the PM₁₀ samples was conducted by the UNE-EN 14902:2006 standard. Each filter was digested using a mix of HNO₃ and H₂O₂ in a microwave digestion system (ETHOS). Digested samples were analysed by ICP-MS (Agilent 7500C). The blank contribution from the filters and reagents were evaluated and subtracted from the results. A minimum of 14% of the annual sampling period was selected for chemical analysis to fulfil the requirements of the air quality directive for indicative measurements (Directive 2004/107/EC). The datasets belonging to SANT, TORR and CAST in 2008 and to ALM in 2009 were published by Ruiz et al. (2011) while the dataset related to GUAR during all the period and to SANT, TORR and CAST in 2009 are included for the first time in the present work.

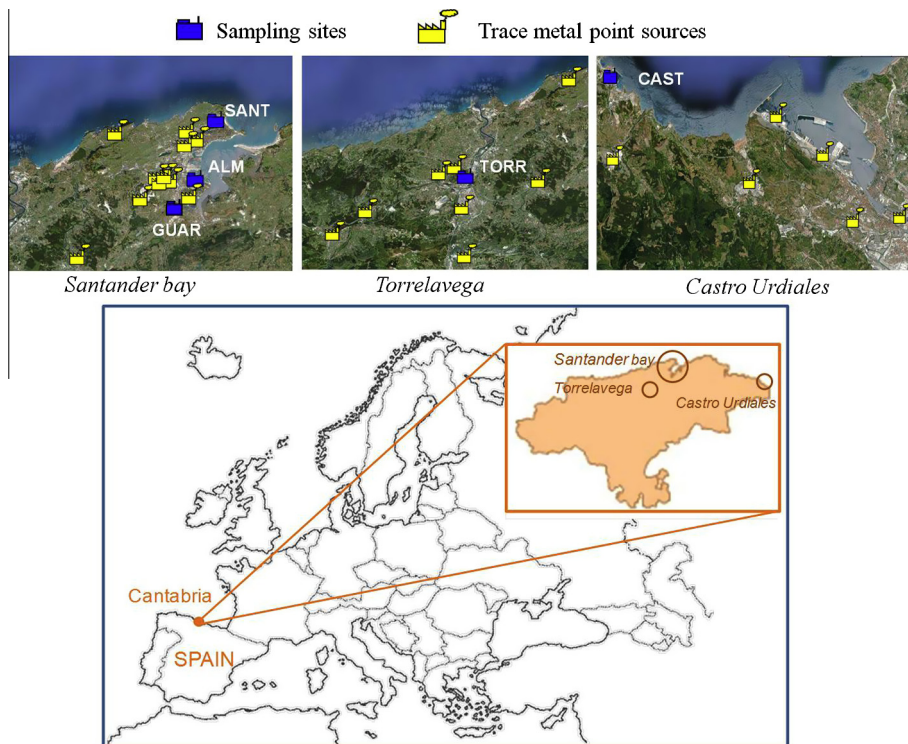


Fig. 1. Location of the sampling sites and metals emitting point sources.

Furthermore, the meteorological parameters, including wind direction and wind speed, from ALM, GUAR, TORR and CAST were supplied by the Air Quality Monitoring Network of the Regional Environmental Ministry of the Cantabrian Government, while the values corresponding to SANT were provided by the Meteorological State Agency (AEMET) and were taken from a monitoring station 2 km away.

2.3. Procedure for the evaluation of trace metal levels and wind data

The contribution of each wind sector to the measured concentrations of trace elements may show the possible source direction. Yatin et al. (2000) calculated the fractional contribution of each wind sector to the measured concentrations of PM-bound elements in Ankara, Turkey, to analyse the possible source direction. Additionally, Qin and Oduyemi (2003) roughly identified the possible source direction that affects PM10 data in Dundee, UK, by comparing the average contributions of the wind sectors to the concentrations of the mass and chemical species with the average frequencies of the wind direction. The average contributions of the wind sectors to the concentrations can be calculated by using:

$$E_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^N C_{ik} \cdot P_{ij}}{\sum_{i=1}^N C_{ik}} \quad (1)$$

where:

- E_{jk} : the average contribution of wind direction j to chemical species k (%).
- C_{ik} : the concentration of chemical species k in sample i .
- P_{ij} : the frequency of wind direction j during the period of sample i (%).
- N : the number of samples.

The average contribution of the wind sector to a chemical species (E_{jk}) could be higher than the average wind direction frequency (AWF), which means the contribution of the source from this direction to this species is higher than the average level and the source will strongly contribute to this species in this direction. Conversely, when the average contribution of the wind sector to a chemical species (E_{jk}) is lower than the wind direction frequency, the contribution of the source from this direction to this species will be lower than the average level, and the source contribution to this species will be weak in this direction (Qin and Oduyemi, 2003). In this work, the average distributions of wind direction frequency (AWF) and the average contributions of wind sector to each trace element (E_{jk}) are represented by polar diagrams to improve the discussion of the contribution of the sources in the studied area.

There are other graphical methods that could be used to evaluate trace metal levels and wind data. In the present work, computed pollutant concentration roses based on the methodology developed by Cosemans and Kretzschmar (2002) were chosen. When the pollutant data are averaged over 24 h, as is the case of heavy metals, the construction of a pollutant concentration rose requires a mathematical methodology to obtain high quality plots as shown in Eq. (2). The computed pollutant concentration rose is a vector with a dimension equal to the number of sectors used, in this case 36

$$c_i = \sum_{j=1,n} p_j \cdot f_{i,j} \cdot \alpha_j / \sum_{j=1,n} f_{i,j} \cdot \alpha_j \quad (2)$$

where:

j : day index for the period under investigation.

n : the number of days in the period for which the rose is constructed.

i : the wind sector index for the rose. (1–36 for sectors of 10°).

c_i : the resulting average concentration for wind sector i in the studied period.

p_j : the measured concentration on day j .

$f_{i,j}$: the number of hours that the wind came from sector i on day j .

α_j : some weight function based on the persistency of the wind vector during day j .

In this case, α_j is set to the inverse of the number of wind direction bins on day j with non-zero frequency, n_j .

$$\alpha_j = 1/n_j \quad (3)$$

This means that if the wind pattern of a given day is well distributed, n_j will be high (the maximum value would be 24), and α_j will be small. Therefore, the wind dispersion of this day will lead to a small weight of the pollutant concentration. On the other hand, when wind blows only from one or two sectors on a given day, α_j will be higher, so the weight of the pollutant concentration will be higher. A similar procedure was followed for the samples that were collected for 48 h.

3. Results and discussion

3.1. Trace metal concentrations

In a previous study the following elements were highlighted as marker species for the different emissions sources identified in each studied area: Mn in Santander Bay, Cu and Cr in Torrelavega and Ni and V in Castro Urdiales (Ruiz et al., 2011). The mean, standard deviation, and maximum and minimum concentrations of these trace metals in the PM10 at the SANT, ALM, GUAR, TORR and CAST sites are shown in Table 1.

Mn is the main industrial tracer identified in Santander Bay. A decreasing trend in the Mn level can be observed in Table 1, and is attributed to the impact of the economic crisis on the Cantabria metallurgical industry in 2009, as reported by Arruti et al. (2011). Two tracers were used at the TORR site, Cu and Cr. Cu, which is linked to traffic emissions, presents unchanged levels during all of the studied period, while Cr, a typical combustion tracer, experienced a reduction in 2009. Ni and V are typical tracers of the petrochemical industry (Bosco et al., 2005), so these metals were selected as markers at the CAST site because a petrochemical plant is located near this town. A high correlation ($r = 0.87$,

Table 1

Mean (M), standard deviation (S.D.) and minimum (Min) and maximum (Max) levels of the studied tracers (ng/m^3). *N* is the number of samples.

Site	Tracer	Year	M	S.D.	Max	Min	N
SANT [*]	Mn	2008	49.1	60.8	242.0	<1.8	50
		2009	31.5	43.5	201.7	<1.8	45
ALM ^{*a}	Mn	2009	1,071.7	1,436.5	8,859.9	<0.9	108
GUAR ^{**}	Mn	2008	160.4	158.8	514.9	6.5	28
		2009	118.0	169.4	587.2	2.0	28
TORR ^{**}	Cu	2008	18.9	10.5	44.9	<1.1	29
		2009	18.8	11.4	56.9	3.0	26
	Cr	2008	25.8	58.8	285.6	<2.3	29
		2009	3.4	3.1	13.8	<3.3	26
CAST ^{**}	Ni	2008	3.0	2.7	12.8	1.0	28
		2009	3.4	2.8	11.7	0.7	26
	V	2008	3.1	3.7	19.1	0.1	28
		2009	4.4	4.0	13.3	0.4	26

^{*} These statistical values are calculated from concentrations of 24 h samples.

^{**} These statistical values are calculated from concentrations of 48 h samples.

^a The ALM data are from samples collected in 2009 CIMA (2010).

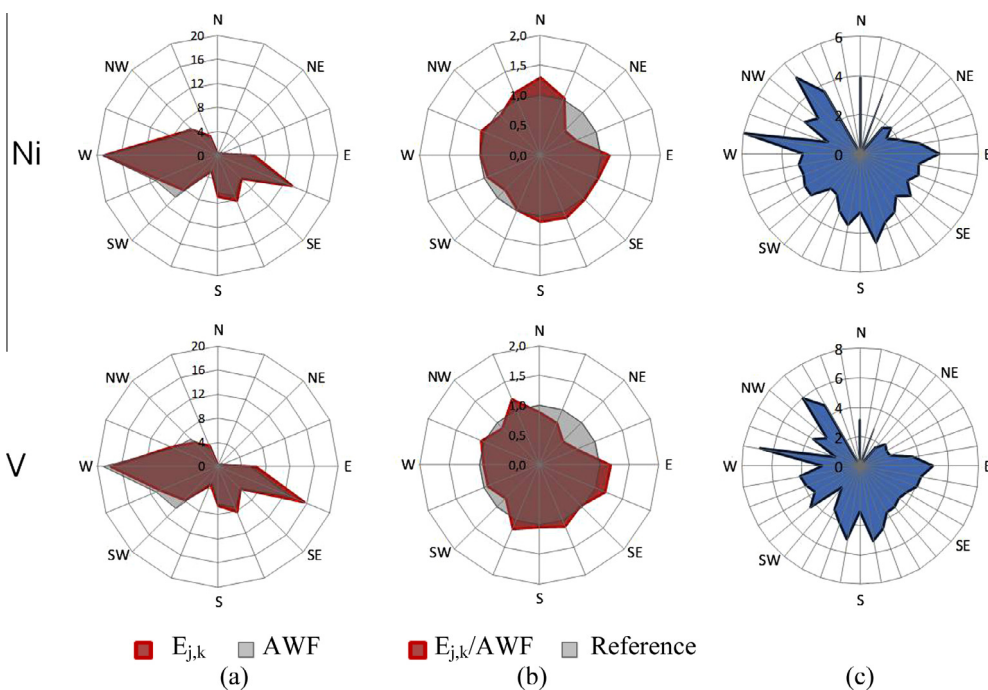


Fig. 2. Graphical procedures based on the evaluation of Ni and V levels and wind direction data at CAST for 2008–2009: (a) $E_{j,k}$ (%) and AWF (%); (b) $E_{j,k}/\text{AWF}$ ratio; (c) computed roses (ng/m^3) from Cosemans and Kretzschmar (2002).

$p < 0.01$) between the levels of these metals has been obtained, which supports the idea that this plant is their major source. Moreover, CO_2 emissions from the petrochemical plant in 2008 and 2009, as published by e-PRTR, indicate that its production was maintained throughout the period, which could explain why the levels of both tracers did not decrease in 2009.

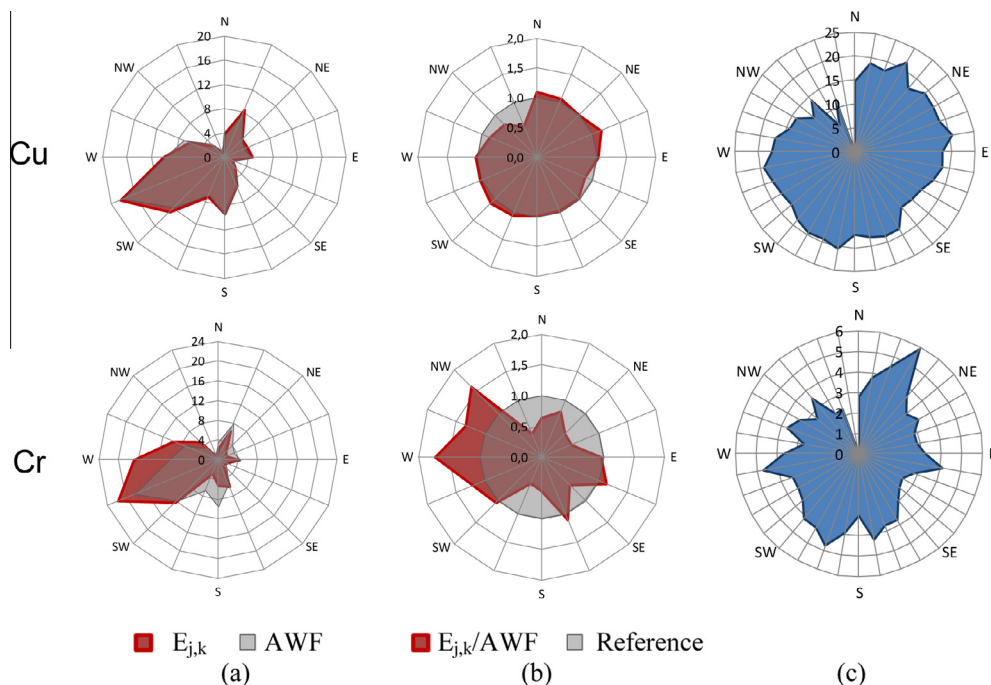


Fig. 3. Graphical procedures based on the evaluation of Cu and Cr levels and wind direction data at TORR for 2008–2009: (a) $E_{j,k}$ (%) and AWF (%); (b) $E_{j,k}/\text{AWF}$ ratio; (c) computed roses (ng/m^3) from Cosemans and Kretzschmar (2002).

As expected, Mn concentrations measured in ALM and GUAR are higher than the levels found in other Spanish areas affected by steel manufacturing (Querol et al., 2007), which could be explained by the influence of the nearby ferro-manganese and silico-manganese factory (Arruti et al., 2011; Moreno et al., 2011; Ruiz et al., 2011). The rest of the selected metals are in the range of other Spanish urban sites (Querol et al., 2007). Finally, among the studied tracers, Ni is the only trace metal with an annual target value in the EU Air Quality Directives ($20 \text{ ng}/\text{m}^3$) and this value was not exceeded in any of the samples.

3.2. Graphical procedures for identifying the contribution of sources

The average contributions of wind directions to Ni and V concentrations in CAST and to Cu and Cr concentrations in TORR as calculated according to Eq. (1) are plotted in polar diagrams together with AWF (Fig. 2a and 3a). Fig. 2b and 3b represent the ratio between the average contribution of each wind direction to the respective trace metal, $E_{j,k}$ ($E_{j,\text{Ni}}$ and $E_{j,\text{V}}$ for CAST and $E_{j,\text{Cu}}$ and $E_{j,\text{Cr}}$ for TORR), and AWF. Next, Fig. 2c and 3c show the roses of the trace metals selected for each site, which were computed from the methodology developed by Cosemans and Kretzschmar (2002), according to Eq. (2).

The two ways to represent the average contributions of wind directions to metal concentrations in polar diagrams offer a discussion about the profiles obtained that when the wind contribution plays an important role. When $E_{j,k}$ and AWF are plotted together and practically overlap (see Ni and V in Fig. 2a and Cu in Fig. 3a), a plot of the $E_{j,k}/\text{AWF}$ ratio simplifies the interpretation of the results (see Ni and V in Fig. 2b and Cu in Fig. 3b). In the case of Cr, similar conclusions can be obtained from both polar diagrams because $E_{j,\text{Cr}}$ is clearly higher than AWF in the SW–W sector, as shown in Fig. 3a and b.

When these polar diagrams are compared to the pollutant concentration roses computed from the procedure developed by Cosemans and Kretzschmar (2002), similar conclusions were obtained for V and Ni from the CAST site and for Cu from the TORR site, with some exceptions. In Fig. 2c, some peaks

for V and Ni are pointing in the W and NW directions, which have been identified as a 'false' peak due to the absence of pollutant sources in this direction. The predominance of this wind direction can be observed in Fig. 2a, while these peaks are not presented in Fig. 2b where the influence of wind frequency was attenuated. However, the Cr rose (Fig. 3c) leads to a different interpretation when it is compared to the other polar diagrams (Fig. 3a and b). Fig. 3b is the plot that best represents the

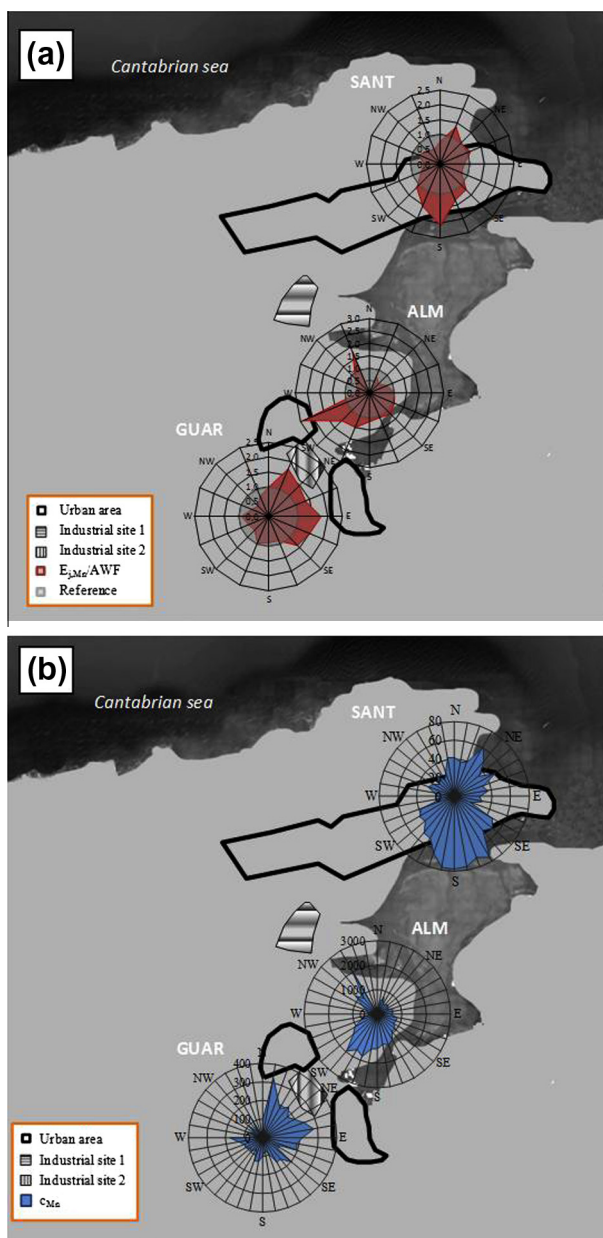


Fig. 4. Polar diagrams of Mn in Santander Bay (a) $E_{j,Mn}/AWF$ ratio; (b) computed roses (ng/m^3) from Cosemans and Kretzschmar (2002).

influence of the main sources (the industrial combustion facilities located 1 km W of the sampling site), while Fig. 3c does not show clear conclusions owing to its uniform profile. Furthermore, a 'false' N-NE peak appears where no Cr sources are located.

With respect to the influence of the point sources on the levels of the other studied metals, Fig. 2 shows similar behaviour of Ni and V at the CAST site. The higher contributions of Ni and V are associated with sectors from the east to the south (see Fig. 2b), where the petrochemical plant is located. On the other hand, the uniformity of the Cu polar diagrams from the TORR site (Fig. 3b and c) may be explained by the traffic contribution from all sectors around the sampling site.

3.3. Application of pollutant polar diagrams to a case study: Santander Bay

The proposed methods show some limitations when different sources with relatively low intensity are located in the study area. Therefore, this procedure is applied to the case of Mn in Santander Bay, where large Mn point sources are located within a relatively short distance. $E_{j,k}/AWF$ diagrams have been chosen to plot the Mn levels in Santander Bay because they provide the easiest way to interpret the influence of point sources on the levels of pollutants at a given receptor site (Fig. 4a). Santander Bay was chosen as a case study because three sampling sites, located at different distances from the two main Mn point sources, were available: SANT, ALM and GUAR. Fig. 4 shows the locations of the most important Mn point sources: industrial site 1, where a non-integrated steel plant and an iron foundry are found; and industrial site 2, where a ferro-manganese and silico-manganese plant is located. Computed roses from the procedure developed by Cosemans and Kretzschmar (2002) were also plotted in the same area (Fig. 4b).

The comparison of radial diagrams of $E_{j,Mn}/AWF$ ratios and the computed Mn roses based on the procedure developed by Cosemans and Kretzschmar (2002) leads to similar results, with both figures indicating that the main contribution to the Mn levels comes from the S-SW in SANT, from the SW in ALM and from the N-NE in GUAR, where ferro-manganese and silico-manganese alloys are produced. However, these computed roses take into account the intensity of the sources, because the concentration of Mn in each sector is represented in the polar diagrams; thus, a maximum peak of 2000 ng/m³ is observed in ALM, which is only 500 m away from two of the ferroalloys furnaces; in GUAR and SANT, the maximum Mn peaks were approximately 300 and 80 ng/m³, respectively. These sites are 1 and 7.5 km away from the ferroalloy plant, respectively. A peak pointing to the NW was also found at

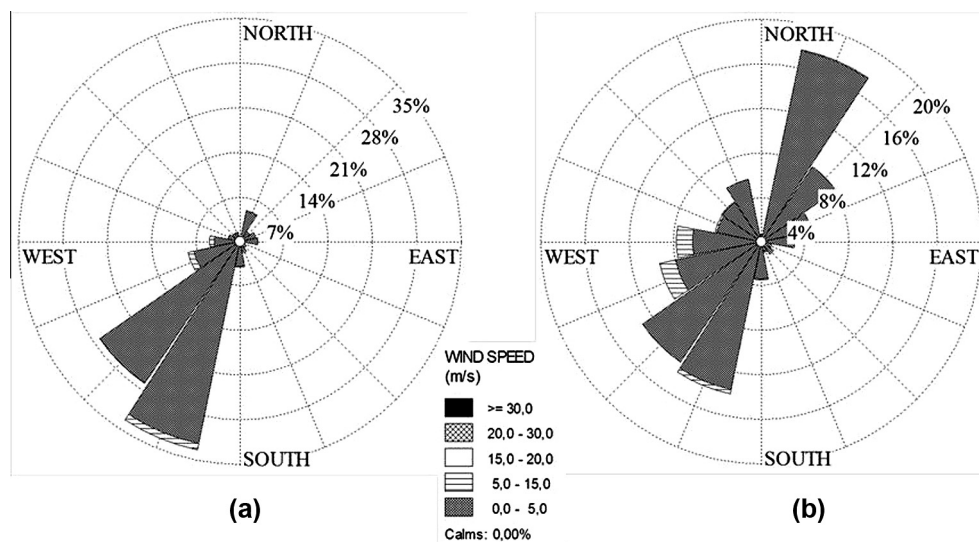


Fig. 5. Wind roses in GUAR for 2008–2009: (a) in the morning and (b) in the afternoon.

the ALM site, where industrial site 1 is located; the steel production by electric arc furnaces (EAF) and the iron foundry are possible sources of the Mn, although the concentration of Mn in EAF and foundry dust is usually low, between 1.5 and 3.5 wt. % (EPA, 1985). In addition, both diagrams present a peak in the NE sector of SANT, most likely owing to the characteristic NE sea breeze that appears in the afternoon. This characteristic wind pattern is shown in Fig. 5, where the morning and afternoon wind roses recorded in Santander Bay are plotted. Thus, light winds blow predominantly from the SW in the morning (see Fig. 5a), but in the afternoon, they reverse direction to become moderate NE onshore breezes (see Fig. 5b), which return the industrial pollution plume inland (Moreno et al., 2011), thus raising the Mn concentration in NE sector, primarily at the SANT sampling site. Therefore, it is important to have “a priori” information about the sources to correctly interpret the peaks shown in these polar diagrams, particularly when the influence of local wind patterns, such as sea breezes, may produce unexpected peaks.

4. Conclusions

Different trace metals were identified as tracers of nearby industrial activities at three mixed urban/industrial sites in the Cantabria Region: Mn in Santander Bay, V and Ni in Castro Urdiales and Cu and Cr in Torrelavega. Graphical methods using wind direction data and metal levels based on the approach developed by Qin and Oduyemi (2003) were compared to those obtained from the computed pollutant concentration roses developed by a methodology proposed by Cosemans and Kretzschmar (2002) to identify local sources of these tracers. The simultaneous plotting of the average contributions of wind directions to metal concentration ($E_{j, \text{tracer}}$) with the average wind frequency (AWF) can be considered a valid procedure except when both plots practically overlap; in these cases, the polar diagrams may be improved when the $E_{j, \text{tracer}}/\text{AWF}$ ratios are applied. This procedure based on polar diagrams of $E_{j, \text{tracer}}/\text{AWF}$ ratios, may result in an easier interpretation of the data. Moreover, some ‘false’ peaks appear in the sectors with very low wind frequencies when computed roses were used. Finally, Santander Bay was chosen as a case study to discuss the ability of the $E_{j, \text{tracer}}/\text{AWF}$ plots and the pollution roses to recognise point sources affecting the levels of some metals (e.g., Mn) at different receptor sites. The analysis of the results shows that similar conclusions were obtained from both methods in the studied area: the strong influence of the manganese alloys production plant, the lower impact of other Mn emitting sources such as steel manufacturing and iron foundries, and the important influence of the NE afternoon sea breeze at the coastal site, which returns the Mn pollution plume inland. The proposed method is recommended when large emissions are produced by local point sources. When diffuse or fugitive sources such as small industrial complexes, vehicular or residential sources are characteristic in the study area, the proposed graphical methods should be used with caution.

Acknowledgements

The authors are thankful for the financial support from the CTM 2010-16068 project (Spanish Ministry of Science and Innovation). The authors would also like to thank the Regional Environment Ministry of the Cantabria Government for providing the PM10 samples at the GUAR, CAST and TORR sites, and the Meteorological State Agency (AEMET) for supplying the wind information at SANT.

References

- Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Impact of the global economic crisis on metal levels in particulate matter (PM) at an urban area in the Cantabria Region (Northern Spain). *Environ. Pollut.* 159, 1129–1135.
- Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, A., 2011. Regional evaluation of particulate matter composition in an Atlantic coastal area (Cantabria region, northern Spain): spatial variations in different urban and rural environments. *Atmos. Res.* 101, 280–293.
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honoré, C., Liousse, C., Rouil, L., 2004. Aerosol modeling with CHIMERE – preliminary evaluation at the continental scale. *Atmos. Environ.* 38, 2803–2817.
- Bosco, M.L., Varriaca, D., Dongarrà, G., 2005. Case study: inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environ. Res.* 99, 18–30.

- Cosemans, G., Kretzschmar, J., Pollution roses for 24 h averaged pollutant concentrations by regression, In: Batchvarova E., Syrakov D. (Eds.), 8th Conf. on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 14–17 October 2002, Sofia, Bulgaria, pp. 414–418 (ISBN 954-9526-12-7).
- Cosemans, G., Kretzschmar, J., 2004. Pollutant roses for 24 h averaged pollutant concentrations by respectively least squares regression and weighted, 9th Conf. On harmonisation within atmospheric dispersion modelling for regulatory purposes.
- Cosemans, G., Kretzschmar, J., Mensink, C., 2008. Pollutant roses for daily averaged ambient air pollutant concentrations. *Atmos. Environ.* 42, 6982–6991.
- Eilers, P.H.C., 1991. Penalized regression in action: estimating pollution roses from daily averages. *Environmetrics* 2, 25–47.
- Fernández-Camacho, R., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A.M., González-Castanedo, Y., Alastuey, A., Querol, X., Rodríguez, S., 2010. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmos. Res.* 96, 590–601.
- Gladtko, D., Volkhausen, W., Bach, B., 2009. Estimating the contribution of industrial facilities to annual PM10 concentrations at industrially influenced sites. *Atmos. Environ.* 43, 4655–4665.
- CIMA (Government of Cantabria), 2010. Evaluación de la calidad del aire y analítica de metales en la fracción PM10 en el Alto Maliaño, Internal report C-077/2008.
- Henry, R.C., Chang, Y.-S., Spiegelman, C.H., 2002. Locating nearby sources of air pollution by nonparametric regression of atmospheric concentrations on wind direction. *Atmos. Environ.* 36, 2237–2244.
- Juntto, S., Paatero, P., 1994. Analysis of daily precipitation by positive matrix factorization. *Environmetrics* 5, 127–144.
- Lenschow, P., Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J.-D., Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about the sources of PM10. *Atmos. Environ.* 35, S23–S33 (Supplement No. 1).
- Maes, J., Vliegen, J., Van de Vel, K., Janssen, S., Deutsch, F., de Redder, K., Mensink, C., 2009. Spatial surrogates for the disaggregation of CORINAIR emission inventories. *Atmos. Environ.* 43, 1246–1254.
- Mijic, Z., Stojic, A., Perisic, M., Rajacic, S., Tasic, M., Radenkovic, M., Joksic, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmos. Environ.* 44, 3630–3637.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmos. Environ.* 40, 6791–6803.
- Moreno, T., Pandolfi, M., Querol, X., Lavín, J., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2011. Manganese in the urban atmosphere: identifying anomalous concentrations and sources. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 173–183.
- Pandolfi, M., Viana, M., Minguillón, M.C., Querol, X., Alastuey, A., Amato, F., Celades, I., Escrig, A., Monfort, E., 2008. Receptor models application to multiyear ambient PM10 measurement in an industrialized area: comparison of source apportionment results. *Atmos. Environ.* 42, 9007–9017.
- Pope III, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lies that connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitznerberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban and kerbside sites across Europe. *Atmos. Res.* 44, 1308–1320.
- Qin, Y., Oduyemi, K., 2003. Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK. *Atmos. Environ.* 37, 93–104.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M.C., Monfort, E., Gil, J.I., Ortega, L.A., Santamaría, J.M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites in Spain. *Atmos. Environ.* 41, 7219–7231.
- Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., Viana, M.M., Castillo, S., Pey, J., Rodríguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Sánchez, M., García Dos Santos, S., Herce, M.D., Garraleta, R., Fernández-Patier, S., Moreno-Grau, L., Negral, M.C., Minguillón, E., Monfort, M.J., Sanz, R., Palomo-Marín, E., Pinilla-Gil, E., Cuevas, J., de la Rosa, A., 2008. Sánchez de la Campa, spatial temporal variations in airborne particulate matter PM10 and PM2.5 across Spain 1999–2005. *Atmos. Environ.* 42, 3964–3979.
- Rigby, M., Timmis, R., Touni, R., 2006. Similarities of boundary layer ventilation and particulate matter roses. *Atmos. Environ.* 40, 5112–5124.
- Ruiz, S., Arruti, A., Fernández-Olmo, I., Irabien, J.A., 2011. Contribution of point sources to trace metal levels in urban areas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). *Procedia Environ. Sci.* 4, 76–86.
- Snyder, D.C., Schauer, J.J., Gross, D.S., Turner, J.R., 2009. Estimating the contribution of point sources to atmospheric metals using single-particle mass spectrometry. *Atmos. Environ.* 43, 4033–4042.
- Somerville, M.C., Mukerjee, S., Fox, D.L., Stevens, R.K., 1994. Statistical approaches in wind sector analyses for assessing local source impacts. *Atmos. Environ.* 28, 3483–3493.
- Somerville, M.C., Mukerjee, S., Fox, D.L., 1996. Estimating the wind directions of maximum air pollutant concentration. *Environmetrics* 7, 231–243.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 1985. Locating and estimating air emissions from sources of manganese, EPA-450/4-84-007h.
- Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wahlin, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitznerberger, R., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Sci. Technol.* 39, 827–849.
- Yatin, M., Tuncel, S., Aras, N.K., Olmez, I., Aygun, S., Tuncel, G., 2000. Atmospheric trace elements in Ankara, Turkey: 1. Factors affecting chemical composition of fine particles. *Atmos. Environ.* 34, 1305–1318.



Congreso Nacional del Medio Ambiente
Cumbre del Desarrollo Sostenible

COMUNICACIÓN TÉCNICA

Actuaciones para el diagnóstico y la mejora de la calidad del aire en la Comunidad Autónoma de Cantabria

Autor: Ignacio Fernández Olmo

Institución: Universidad de Cantabria
E-mail: fernandi@unican.es

Otros autores: Sara Ruiz (Universidad de Cantabria); Axel Arruti (Universidad de Cantabria); Aurora Garea (Universidad de Cantabria); Miguel Angel Sastre (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria); José Antonio Fernández (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria); Julian Diaz (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria); Susana Alonso (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria); Silvia Laso (Consejería de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria)

RESUMEN:

La Dirección General de Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, con el apoyo de la Universidad de Cantabria mediante Convenio de Colaboración firmado con fecha 14 de abril de 2008 y titulado 'Actuaciones para el diagnóstico y la mejora de la calidad del aire en al Comunidad de Cantabria', se encuentra elaborando el Programa de Calidad del Aire para esta Comunidad. Este documento tiene como base la actualización del conocimiento de la situación de las emisiones atmosféricas y el diagnóstico de la situación de los niveles de calidad del aire, mediante la elaboración de inventarios de emisiones regionales actualizados y análisis de los datos obtenidos en las estaciones de la Red de Vigilancia y Control de la Calidad del Aire de Cantabria (RVCCAC). Para ello se ha desarrollado una metodología de elaboración del inventario de emisiones, una propuesta de índice de calidad del aire (ICA) y un borrador de líneas de actuación y medidas para la mejora de la calidad del aire, todo ello dentro del ámbito de actuación de la Comunidad Autónoma de Cantabria. El horizonte temporal de aplicación del Programa implica el seguimiento de la implementación de las medidas llevadas a cabo y la actualización anual de los inventarios de emisiones mediante la recopilación de los datos base de emisiones para los diferentes sectores (códigos SNAP, NOSEP y CRF) y la revisión de la metodología de elaboración del mismo, todo ello orientado a conocer la repercusión de las medidas de mejora incorporadas y la generación de nuevas líneas de actuación. El desarrollo de la Directiva de Calidad del Aire (96/61/CE) se ha realizado mediante la incorporación de cuatro Directivas sectoriales para diferentes contaminantes atmosféricos. La cuarta Directiva (2004/107/CE), y su Real Decreto de transposición (RD 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)) establece la necesidad de diagnóstico de los niveles de estos contaminantes. Es necesario comenzar la evaluación de los niveles de calidad del aire en relación a estos contaminantes y la transmisión de información desde el año 2008. Para ello se han desarrollado procedimientos para la determinación analítica de estos contaminantes, en base a métodos normalizados, sobre muestras de material particulado de la RVCCAC.

**III REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS,
FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS
PERSISTENTES RELACIONADOS**

Santander, 30 de junio y 1 de julio de 2011

LIBRO DE RESÚMENES

**III Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes
Relacionados**

EDICIÓN:

Daniel Gorri Cirella y Sonia Gómez Lavín

Servicios Científico-Técnicos de Investigación (SCTI). Universidad de Cantabria.

Edificio I+D+i, Planta -4. Plaza de la Ciencia s/n, 39005 Santander.

IMPRESIÓN Y ENCUADERNACIÓN:

Tratamiento Gráfico del Documento.

Edificio Interfacultativo, Facultad de Ciencias Económicas y Derecho. Universidad de Cantabria. Avda de los Castros s/n, Santander.

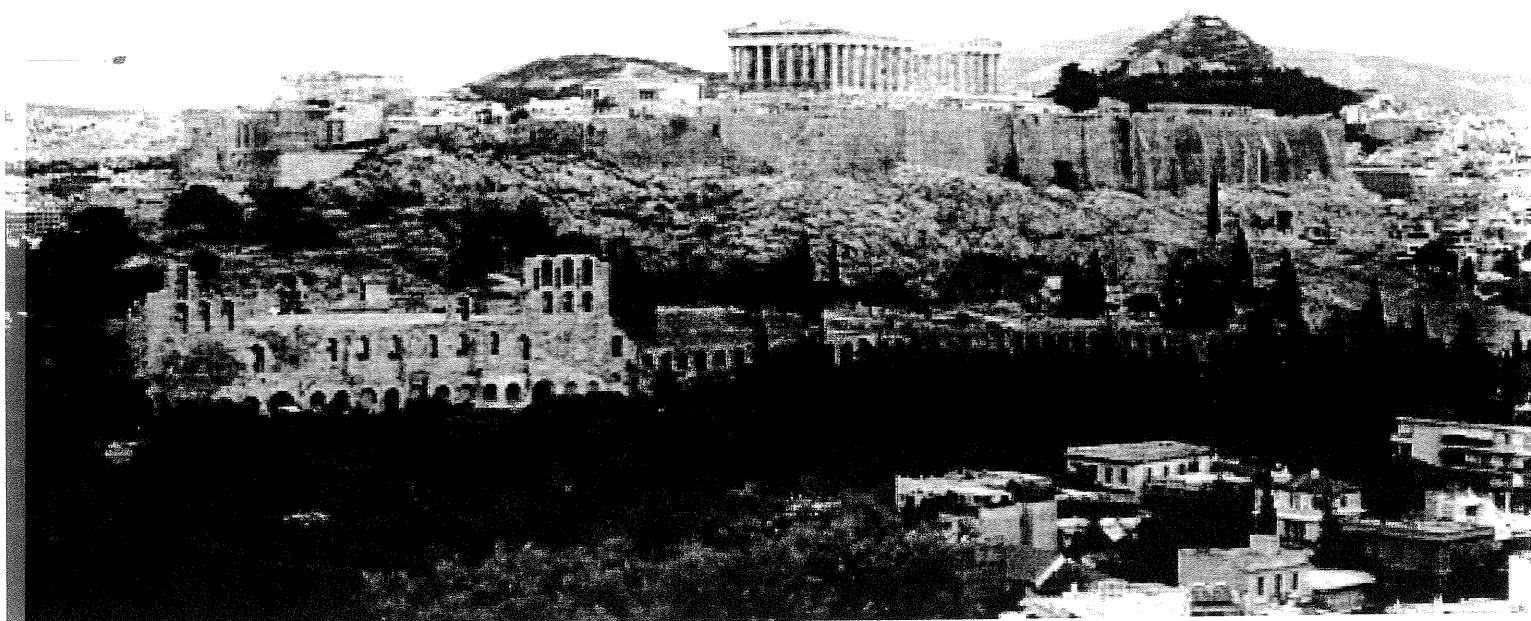
ISBN: 978-84-86116-35-4

Depósito Legal: SA-536-2011

Air Quality 2012

**19-23 March 2012
Athens, Greece**

8th International Conference on Air Quality Science and Application Book of Abstracts



Organised by
University of Hertfordshire, UK
University of Western Macedonia, Greece

Editors
Vikas Singh, Heather Price,
John Bartzis and Ranjeet S Sokhi



IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS

Alicante, 26-28 Junio 2013

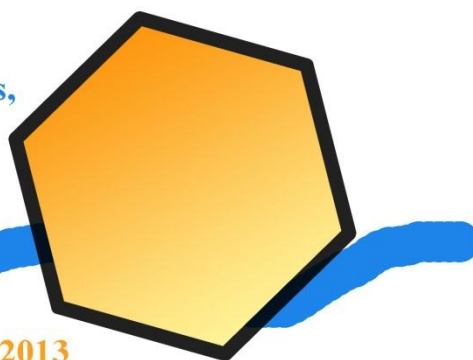


IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES RELACIONADOS

<http://web.ua.es/dioxinas>

IV Reunión Nacional de Dioxinas,
Furanos y COPs

Alicante, 26-28 Junio 2013



**IV REUNIÓN NACIONAL DE DIOXINAS, FURANOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES
RELACIONADOS**

Edición:

Juan A. Conesa

Ignacio Aracil

Departamento de Ingeniería Química

Universidad de Alicante

Ap. 99 E-03080 Alicante

Diseño de la portada: M^a Francisca Gómez-Rico

Impresión y encuadernación:

Imprenta Universidad de Alicante

Depósito Legal: A 286-2013